Kinetische Untersuchung der Reaktion von Uranmonocarbid mit Stickstoff

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DES AKADEMISCHEN GRADES EINES
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT DES SAARLANDES

vorgelegt von
Franz Josef HERRMANN
aus Saarbrücken

Saarbrücken 1966

Kinetische Untersuchung der Reaktion von Uranmonocarbid mit Stickstoff

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DES AKADEMISCHEN GRADES EINES
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT DES SAARLANDES

vorgelegt von
Franz Josef HERRMANN
aus Saarbrücken

Saarbrücken 1966

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

Meinen Lehrern

Herrn Professor Dr. Jean Besson

Herrn Professor Dr. Norbert G. Schmahl

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 1963 bis Dezember 1966 unter der Leitung von Herrn Professor Dr. J. Besson, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrométallurgie de Grenoble, und Herrn Professor Dr. N.G. Schmahl, Direktor des Instituts für physikalische Chemie der Universität des Saarlandes, in den Laboratorien des 'Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble' dank eines Forschungsstipendiums des 'Commissariat à l'Energie Atomique'.

An dieser Stelle danke ich Herrn Dr. P.L. Blum, Chef de la Section Métallurgie, und den Mitarbeitern der Abteilung, insbesondere den Herren Dr. C. Moreau, J. Philippot, M. Vivier, G. Lasne, R. Gardès, R. Amic, Dr. J.P. Santon, Frau J. Villaine und Herrn L. Lombard für die nützlichen Ratschläge, die fruchtbaren Diskussionen und die zahlreichen Hilfeleistungen bei den Versuchen.

Herrn Dr. K. Zankel danke ich für das Interesse, das er dem Problem der Uebertemperatur entgegenbrachte und für seine Mitarbeit bei der Berechnung. Meiner Frau danke ich für ihre Mitarbeit und für die Hinweise auf die bei der Oxidation von massivem Urancarbid auftretenden Uebertemperaturen.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Dez. 1966
Der Dekan: Prof. Dr. H. Söhngen
Berichterstatter: Prof. Dr. J. Besson
Prof. Dr. N.G. Schmahl

Inhaltsverzeichnis

Seite

Einleitung 1

Erster Teil

Thermodynamische Untersuchungen und Versuchsmethodik

A. Literaturübersicht 2

B. Thermodynamische Betrachtungen und Messungen 4
I. System UN/UC 5
II. System U_2N_3/UC 8
III. System U_2N_3/UN 9

C. Ausgangsmaterial und Versuchseinrichtung 13
I. Ausgangsmaterial 13
II. Herstellung der Proben 14
III. Beschreibung der Apparatur 15
IV. Beschreibung der Versuchsdurchführung 19

D. Reaktionsbedingungen 20

E. Versuchsauswertung 21
I. Korrektur der Masse-Zeitkurven 21
II. Korrektur der Reaktionsgeschwindigkeit 23

Zweiter Teil

Versuchsergebnisse und Diskussion

F. Reaktionsprodukte 25
I. Stöchiometrische Zusammensetzung 26
II. Die Struktur des kubischen Nitrids 29
III. Hexagonales Uransesquinitrid 31

G. Kinetische Untersuchungen
I. Verlauf der thermogravimetrischen Kurven 33
a) Massives Urancarbid 33
b) Urancarbidkugeln 38
c) Urancarbidpulver 43
1. Pulver einheitlicher Korngröße 44
2. Pulver uneinheitlicher Korngröße 46

II. Einfluß der Temperatur auf die Nitrierungsgeschwindigkeit 48
a) Massives Urancarbid 49
b) Urancarbidkugeln 51
c) Urancarbidpulver
1. Pulver einheitlicher Korngröße 53
2. Pulver uneinheitlicher Korngröße 55
III. Einfluß des Stickstoffdruckes auf die Nitrierungsgeschwindigkeit
a) Massives Urancarbid 56
b) Urancarbidkugeln 58
c) Urancarbidpulver 59
IV. Einfluß der Stöchiometrie des Urancarbids auf die Nitrierungsgeschwindigkeit 60

H. Beeinflussung der Nitrierungsreaktion durch oxidierende Vorbehandlung des Urancarbids 61
I. Einfluß der thermischen Vorbehandlung bei verschiedenen Bedingungen auf das Reaktionsverhalten von UC.... 61
II. Reaktionsverhalten von massivem Urancarbid nach kontrollierter Voroxidation 62

K. Uebertemperatur 66
I. Messung der Uebertemperatur 66
a) Methode 66
b) Meßergebnisse 68
II. Zusammenhang zwischen Uebertemperatur und Reaktionsgeschwindigkeit 70
III. Abschätzung der Uebertemperatur und allgemeine Aussage über die Möglichkeit des Auftretens von Uebertemperaturen 72
IV. Berechnung der Uebertemperatur 74
V. Anwendung der Uebertemperaturberechnung auf die Oxidation von massivem Urancarbid 78

L. Interpretation der Ergebnisse 80
I. Mechanismus der Nitrierung von Urancarbid 80
II. Mechanismus der Nitrierung nach Voroxidation 82
III. Das Verhalten von Urancarbidpulvern und porösen Kugeln 83
IV. Zur Druckabhängigkeit 84

Zusammenfassung 85

Literaturverzeichnis 88

E i n l e i t u n g

Die Urancarbide, insbesondere Uranmonocarbid, zeichnen sich durch ihren hohen Schmelzpunkt, ihre gute Wärmeleitfähigkeit und ihr günstiges Verhalten unter radioaktiver Bestrahlung aus. Aus diesem Grund wird dem Urancarbid in der Kernreaktortechnik besonderes Interesse entgegengebracht.

Im Hinblick auf seine Verträglichkeit mit dem Brennstoffkapselmaterial und mit dem als Wärmeüberträger dienenden Gas wirft das Urancarbid jedoch Probleme auf. Zahlreiche Faktoren beeinflussen das Verhalten des Urancarbids, wie zum Beispiel Kohlenstoffgehalt, Korngröße, Rissigkeit und Porosität.

Neben verschiedenen Nachteilen hat Uranmononitrid dem Carbid gegenüber den großen Vorteil, daß es an feuchter Luft beständig ist. Urancarbid mit einem Schutzüberzug aus Mononitrid, welches die guten Eigenschaften des Carbids und Nitrids in sich vereinigt, könnte als Brennmaterial interessant sein.

Eine kinetische Untersuchung der Reaktion von Uranmonocarbid mit Stickstoff erscheint darum gerechtfertigt.

Erster Teil

Thermodynamische Untersuchungen und Versuchsmethodik

A. Literaturübersicht

Verschiedene Autoren berichten über die Reaktion von Uranmonocarbid mit Stickstoff:

AUSTIN und GERDS [1] erhalten bei der Einwirkung von Stickstoff unter Atmosphärendruck auf Urancarbidbarren zwischen 1000° und 2000°C Uransesquinitrid.

Bei PEAKALL und ANTILL [2] führt die Reaktion von Urancarbid mit Stickstoff zu Urandinitrid. Reaktionsbedingungen und Identifizierung des Reaktionsprodukts werden nicht beschrieben.

SANO und Mitarbeiter [3] erhalten bei der Einwirkung von Stickstoff auf Uranmonocarbid und Urandicarbid bei 800°C und einem Stickstoffdruck von 500 Torr Uransesquinitrid.

ATODA und Mitarbeiter [4] untersuchen gravimetrisch das Verhalten von Uranmonocarbid in Stickstoff bei steigender Temperatur. Nach ihnen setzt die Reaktion bei 600°C ein, wird aber bei 900° bis 1000°C wieder langsamer. Ab 1050°C ist die Reaktionsgeschwindigkeit null. Aus der Veröffentlichung geht nicht hervor, ob das Urancarbid bei der Reaktion aufgebraucht wird. Als Reaktionsprodukt erhalten sie Uransesquinitrid.

Nach FROST [5] reagieren Urancarbid und Urandicarbid bis 1800°C mit Stickstoff unter Atmosphärendruck zu Uransesquinitrid.

HANSON [6] bestimmt die Abhängigkeit der Nitrierungsgeschwindigkeit des Urancarbids von der Teilchengröße und vom Alter der Proben, die er bis 120 Tage der feuchten Luft aussetzt. Er stellt fest, daß altes Urancarbid schneller reagiert als frisches. Als Reaktionsprodukt erhält er Uransesquinitrid und Spuren Urandinitrid, die er röntgenstrukturanalytisch ermittelt. Ebenso findet er bei etwa der Hälfte der reagierten Proben Urandioxid. Seine kinetischen Kurven gehorchen der Gleichung $1/(1-x)^{3/4} - 1 = 3/4\ k\ t$. Eine Ableitung dieses Zeitgesetzes wird nicht angegeben.

Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Nitrierung findet Hanson bei 900°C ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit. Von 550 bis 650°C bestimmt er die Aktivierungsenergie für die Nitridbildung zu 31,8 kcal/mol. Oberhalb von 650°C ist die Reaktionsgeschwindigkeit seiner Meinung nach das Ergebnis zweier Reaktionen, der U_2N_3-Bildung aus UC und der U_2N_3-Zersetzung zu UN. Nach Hanson greift also die Zersetzung des Uransesquinitrids in die Reaktionskinetik ein.

Darum soll zunächst einmal festgestellt werden, in welchem Temperatur- und Druckbereich die Bildung von U_2N_3 oder UN zu erwarten ist. Aufschluß hierüber gibt eine thermodynamische Untersuchung, der das folgende Kapitel gewidmet ist.

B. Thermodynamische Betrachtungen und Messungen

Für die Berechnung der Stickstoffgleichgewichtsdrucke der Systeme UN/UC, U_2N_3/UC und U_2N_3/UN werden die Werte von $\Delta H°$ und $S°$ in erster Annäherung als temperaturunabhängig angesehen. Die Ermittlung der Stickstoffdrucke nach der dritten oder auch nur nach der zweiten Ulichschen Näherung ergibt ein Korrekturglied, das man gegenüber den Unsicherheiten in den thermodynamischen Angaben vernachlässigen kann, und somit die erste Ulichsche Näherungsformel sinnvoll anwendbar ist.

$$\ln K_{pT} = -\frac{\Delta H°_{298}}{R\,T} + \frac{\Delta S°_{298}}{R}$$

Folgende thermodynamischen Angaben werden zur Berechnung verwendet [7) 8) 9) 10) 11) 12)]:

Substanz	$-\Delta H°_{298}$ kcal/Mol	$S°_{298}$ cal/Grad Mol
N_2	0	45,77 ±0,02
$C_{Graph.}$	0	1,361±0,005
U	0	12,03 ±0,1
UC	21,0±1,0	11,5
UN	70,4±1,0	13,0 ±1,5
$U_2N_{3\,kub}$	169,4±2,5	15,2 ±3,5

Es werden die Stickstoffgleichgewichtsdrucke der Systeme UN/UC, U_2N_3/UC und U_2N_3/UN betrachtet.

I. System UN/UC

$$2\ UN + 2\ C \rightleftarrows 2\ UC + N_2$$

Auf die Umkehrbarkeit obiger Reaktion gehen unter anderem SANO und Mitarbeiter [3] ein. Sie erhitzen ein Gemisch aus Uranmononitrid und Graphit bei 1250°C und einem Druck von 1 Torr, bzw. bei 1600°C und einem Druck von 10^{-3} Torr. Den UC-Gehalt ihres Reaktionsproduktes ermitteln sie aus den Gitterkonstanten nach der Vegardschen Regel. (UC und UN sind isomorph mischbar [1) 13) 14) 15)].) Sie erhalten im ersten Fall ein Gemisch aus 1/3 UC und 2/3 UN, im zweiten Fall UC allein.
Für das obige System gilt folgende Beziehung:

$$K_p = \frac{a^2_{UC}\ p_{N_2}}{a^2_{UN}\ a^2_C}$$

mit

$$\Delta H^\circ = 98{,}8 \pm 4\ \text{kcal/Mol}$$
$$\Delta S^\circ = 40{,}05 \pm 5\ \text{kcal/Mol}$$
$$\Delta G^\circ = 98800 - T\ 40{,}05$$

Vorausgesetzt, daß UC und UN unmischbar sind, ergibt sich

$$\log p_{N_2}\,(\text{atm}) = -\ 21600/T + 8{,}75$$

Bei verschiedenen Temperaturen folgt für die Stickstoffgleichgewichtsdrucke:

1000°C	$\log p_{N_2}$ (atm) = - 8,2 $\pm$ 2,1	p = 4,8 10^{-6} Torr
1120°C	$\log p_{N_2}$ (atm) = - 6,75 $\pm$ 2	p = 1,35 10^{-4} Torr
1200°C	$\log p_{N_2}$ (atm) = - 5,9 $\pm$ 2	p = 0,95 10^{-3} Torr

Diese Werte gelten für $a_C = 1$, $a_{UN} = 1$ und $a_{UC} = 1$. Dies ist aber nachgewiesenermaßen nicht der Fall [1) 13) 14) 15)]. Aus diesem Grund wird der Verschiebungsansatz gemacht:

$$p_{N_2}(\text{versch}) = p_{N_2}(\text{grund}) \frac{a_{UN}^2 \, a_C^2}{a_{UC}^2}$$

$$\log p_{N_2}(\text{versch}) = - \frac{\Delta H^\bullet}{4{,}574\ T} + \frac{\Delta S^\bullet}{4{,}574} + 2 \log \frac{a_{UN} \, a_C}{a_{UC}}$$

$$\log p_{N_2}(\text{versch}) = - 21600/T + 8{,}75 + 2 \log \frac{a_{UN} \, a_C}{a_{UC}}$$

Mit $a_C = 1$, $a_{UN} = N_{UN}$, $a_{UC} = N_{UC}$ und $N_{UN} + N_{UC} = 1$ ergeben sich für verschiedene Temperaturen die in der folgenden graphischen Darstellung aufgetragenen Stickstoffdrucke (Abbildung 1).

Folgender Versuch, der mit der Thermowaage durchgeführt wird, bestätigt die Größenordnung dieser Werte: Ein Gemisch aus Uransesquinitridpulver und Kohlenstoff, das bei der Einwirkung von Stickstoff auf grobkörniges Urancarbidpulver bei 1000°C und einem Stickstoffdruck von 300 Torr entsteht, dient als Ausgangsmaterial. Dieses wird im Vakuum stufenweise aufgeheizt. Gleichzeitig werden Druck, Temperatur und Gewichtsabnahme der Probe beobachtet.

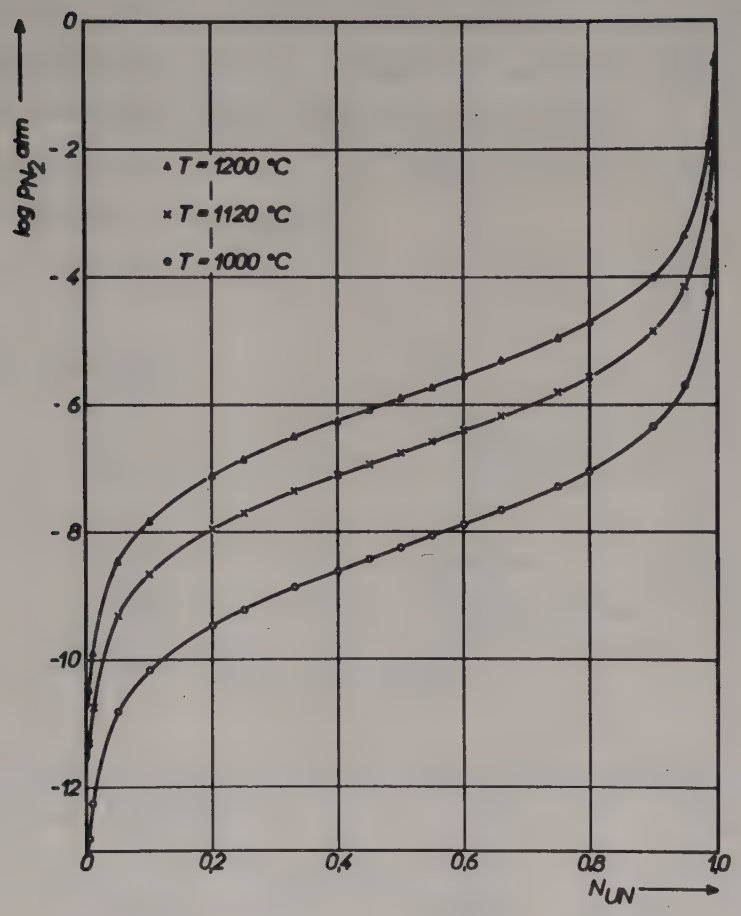


Abb. 1 Auftragung der nach dem Verschiebungsansatz berechneten Stickstoffgleichgewichtsdrucke im System UN/UC in Abhängigkeit vom Molenbruch des Uranmononitrids bei verschiedenen Temperaturen (a_C=1)

Bei 1050° bis 1070°C und einem Druck von 10^{-4} bis 10^{-5} Torr zersetzt sich zunächst das Sesquinitrid U_2N_3 zum Mononitrid UN. Eine anschließende Temperaturerhöhung auf 1120°C bei einem Druck von 10^{-4} Torr bewirkt eine weitere Gewichtsabnahme, die nach ungefähr zehn Stunden kaum noch bemerkbar ist. Der Druck ist dann durch das Abpumpen auf 10^{-5} Torr gefallen. Der beobachtete Gewichtsverlust zeigt, daß sich etwa 30% des Mononitrids zersetzt haben.

Eine Bestimmung der Gitterkonstanten der Substanz bestätigt obiges Ergebnis. Die gefundene Konstante (a = 4,906 A) liegt zwischen den Werten für UN (a = 4,89 A) und UC (a = 4,96 A). Nach der Vegardschen Regel, deren Anwendbarkeit in diesem System bestätigt worden ist [1) 13) 15)], ergibt sich für das Reaktionsprodukt die Formel $UC_{0,25}N_{0,75}$.

II. System U_2N_3/UC

$$2/3\ U_2N_3 + 4/3\ C \rightleftarrows 4/3\ UC + N_2$$

$$\Delta H° = 85 \pm 3 \text{ kcal/Mol}$$
$$\Delta S° = 49,16 \pm 4,6 \text{ cal /Mol Grad}$$
$$\Delta G° = 85000 - T\ 49,16$$

Da UC und U_2N_3 nicht mischbar sind, gilt für den Stickstoffdruck im System U_2N_3/UC

$$\log p_{N_2}(atm) = - 18600/T + 10,75$$

Für verschiedene Temperaturen errechnen sich folgende Drucke:

900°C	$\log p_{N_2}(atm) = - 5,05 \pm 1,2$	$p_{N_2} = 0,6\ 10^{-2}$ Torr
1000°C	$\log p_{N_2}(atm) = - 3,85 \pm 1,2$	$p_{N_2} = 1,07\ 10^{-1}$ Torr
1200°C	$\log p_{N_2}(atm) = - 1,85 \pm 1,1$	$p_{N_2} = 10,7$ Torr

Die Gültigkeit dieser Werte läßt sich nicht überprüfen. Bei ähnlichen Zersetzungsversuchen wie oben erhält man je nach Entstehungstemperatur des U_2N_3/C-Gemisches ganz verschiedene Resultate. Wie schon erwähnt, zersetzt sich das bei 1000°C entstandene gut kristallisierte Nitrid ab 1050° bis 1070°C bei einem Druck von

10^{-4} Torr. Das bei 600 bis 700°C gebildete feinkörnige Reaktionsprodukt zersetzt sich schon ab 900°C. Zwischen der U_2N_3-Zersetzung und der dann folgenden Reaktion $UN + C \rightleftarrows UC + 1/2\ N_2$ ist kein scharfer Unterschied zu sehen.

III. System U_2N_3/UN

$$2\ U_2N_3 \rightleftarrows 4\ UN + N_2$$

$$\Delta H° = 57{,}2 \pm 9 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta S° = 67{,}37 \pm 13 \text{ cal/ Mol Grad}$$

$$\Delta G° = 57200 - T\ 67{,}37$$

Für den Stickstoffgleichgewichtsdruck im System U_2N_3/UN folgt bei angenommener Unmischbarkeit:

$$\log p_{N_2}(\text{atm}) = -12500/T + 14{,}7$$

Für 1000°C ergibt sich folgender Druck:

1000°C $\quad \log p_{N_2}(\text{atm}) = 5 \pm 4{,}5 \quad p_{N_2} = 10^5$ atm

Dieser Wert ist mit einer großen Unsicherheit behaftet. Bei verschiedenen Autoren findet man speziell Angaben über den Gleichgewichtsdruck in diesem System:

$$\log p_{N_2}(\text{atm}) = -11932/T + 7{,}338 \quad \text{(GROSS et al [16])}$$

$$\log p_{N_2}(\text{atm}) = -11760/T + 7{,}18 \quad \text{(LAPPAT, HOLDEN [17])}$$

$$\log p_{N_2}(\text{atm}) = -11850/T + 7{,}3226 \quad \text{(BUGL, BAUER [18])}$$

Aus diesen Gleichungen erhält man bei 1000°C einen Stickstoff - druck von etwa 10^{-2} atm. Es erscheint trotzdem wünschenswert einige Stickstoffdrucke im System U_2N_3/UN zu messen. Die Versuche werden mit der Thermowaage durchgeführt.

Die Probe, U_2N_3-Pulver, wird nach Vorgabe eines bestimmten Stickstoffdruckes langsam stufenweise aufgeheizt. Es wird die Temperatur festgehalten, bei der die durch die Gewichtsabnahme erkennbare Zersetzung beginnt.

Umgekehrt wird Uranmononitrid, das man bei der Zersetzung von Uransesquinitrid erhalten hat, unter Vakuum aufgeheizt. Alsdann wird der gleiche Stickstoffdruck wie oben vorgegeben und bei fallender Temperatur beobachtet, wann eine Gewichtsabnahme stattfindet.

Die so erhaltenen Druck-Temperatur-Paare, die in folgender Tabelle zusammengestellt sind, erheben keinen Anspruch auf sehr große Genauigkeit, sie lassen aber Druck- und Temperaturbereich, in welchem Uransesquinitrid noch unzersetzt ist, deutlich erkennen.

T°C	p Torr
1110 - 1120	10
1140 - 1150	20
1180 - 1190	30
1195 - 1205	40
1230 - 1235	60

Die Enthalpie und die Entropie der Reaktion

$$2\ U_2N_3 \rightleftarrows 4\ UN + N_2$$

lassen sich aus diesen experimentellen Werten bestimmen. Abbildung 2 zeigt die Auftragung von log p = f(1/T). Aus dem Anstieg der Geraden folgt für die Reaktionsenthalpie ΔH°_T ein Wert von 63 ± 5 kcal/Mol.

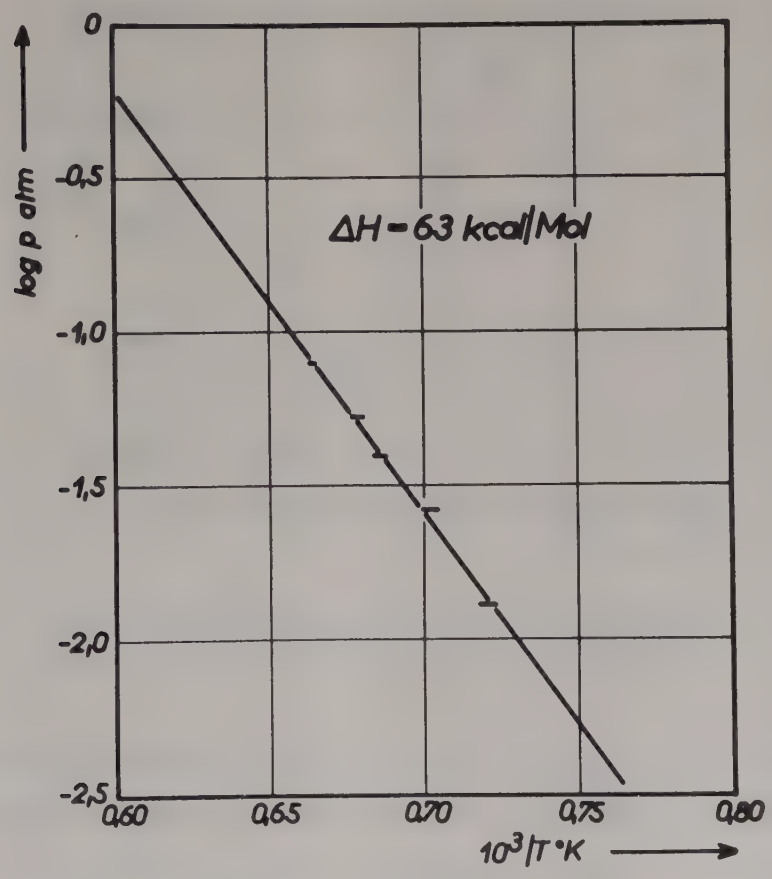


Abb. 2 Ermittlung der Reaktionsenthalpie aus den experimentell bestimmten Stickstoffdrucken im System U_2N_3/UN

Für die Entropieänderung bei dieser Reaktion ergibt sich nach

$$d(\Delta G_T^\circ)/dT = - \Delta S_T^\circ$$

ein Wert von 36,8 $\pm$ 2 cal/Mol Grad (Abbildung 3).

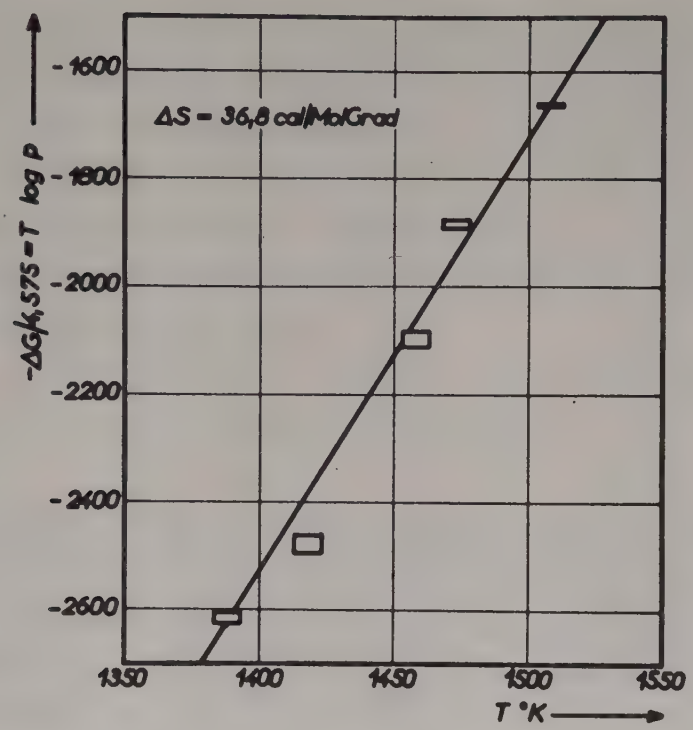


Abb. 3 Ermittlung der Reaktionsentropie
für die Reaktion $2\ U_2N_3 \rightleftarrows 4\ UN + N_2$

Aus dem experimentell ermittelten Enthalpie- und Entropiewert ergibt sich folgende Beziehung für den Stickstoffdruck

$$\log p_{N_2}\,(atm) = - 13750/T + 8{,}05$$

Hieraus folgt, daß bis zu einer Temperatur von 1200°C und bei einem Stickstoffdruck von mehr als 40 Torr Uransesquinitrid als Endprodukt der Reaktion von Urancarbid mit Stickstoff zu erwarten ist.

C. Ausgangsmaterial und Versuchseinrichtung

I. Ausgangsmaterial

Die ersten Reaktionen sind mit im Bogen geschmolzenem Urancarbid von der Firma CICAF durchgeführt worden. Dieses Urancarbid ist sehr rissig und deshalb für eine kinetische Untersuchung ganz und gar ungeeignet. Die Urancarbidproben, die für die vorliegende Untersuchung verwendet werden, sind im technologischen Laboratorium der Section Metallurgie des CENG [19] durch Carbothermie hergestellt worden nach

$$UO_2 + 3\,C \rightleftarrows UC + 2\,CO$$

Bei dieser Reaktion tritt keine Uranbildung auf. Im CENG sind nacheinander drei verschiedene Methoden angewandt worden:

- Direkte Carbothermie im Plasmabrenner und anschließendes Schmelzen der erhaltenen Urancarbidkugeln im Elektronenstrahlofen.
- Unter Druck hergestellte Pastillen aus Urandioxid und Kohlenstoff werden zunächst im Widerstandsofen bei 2000°C reduziert. Anschließend werden sie im Elektronenstrahlofen zu Barren umgeschmolzen.
- Das augenblicklich angewandte Verfahren [19] unterscheidet sich von letzterem nur dadurch, daß die Pastillen unter Zuhilfenahme eines organischen Bindemittels hergestellt werden. Vor der Reduktion wird das Bindemittel bei 800°C im Vakuum entfernt.

Der Sauerstoffgehalt des massiven Urancarbids liegt zwischen 700 und 1500 ppm. Bei Urancarbidkugeln und Pulvern liegt er bei 1800 bis 2300 ppm. Der Kohlenstoffgehalt der verwendeten Proben beträgt oft etwas mehr als der theoretische Kohlenstoffgehalt des Uranmonocarbids (4,8%). Der überschüssige Kohlenstoff ist in Form von Urandicarbid UC_2 gebunden.

Für die vorliegende Arbeit sind außer zur Untersuchung des Einflusses des Kohlenstoffgehaltes nur Proben verwandt worden, deren Kohlenstoffgehalt zwischen 4,8 und 5% liegt.

II. Herstellung der Proben

Die kinetischen Untersuchungen werden mit massivem Urancarbid, mit Kugeln und mit Pulver durchgeführt.

Das massive Urancarbid wird zunächst mit einer Diamantsäge unter Oel zerschnitten. Anschließend wird es durch Schleifen in Quaderform gebracht und poliert. Die verwendeten Proben wiegen ein bis zwei Gramm und haben ein Kantenverhältnis von ca. 3:2:1.

Die durch direkte Carbothermie im Plasmabrenner hergestellten Urancarbidkugeln enthalten meist mehr als 2000 ppm Sauerstoff und sind in ihrer Zusammensetzung nicht homogen. Reinere Kugeln werden durch Umschmelzen im Elektronenstrahlofen und ein anschließendes zweites Verblasen im Plasmabrenner erhalten. Von den nach Größe sortierten Kugeln, deren Durchmesser 0,8 bzw. 0,5 mm beträgt, werden 50 bzw. 100 für einen Versuch verwendet.

Urancarbidpulver wird aus massivem Urancarbid durch Mörsern unter Argon in einer Korngröße von 0,1 bis 0,2 mm hergestellt. In der Hauptsache wird jedoch Urancarbidpulver mit einheitlicher

Korngröße (0,01 mm) von der Firma CICAF verwendet. Die Einwaage des Pulvers erfolgt unter Berücksichtigung der zu erwartenden Uebertemperatur.

III. Beschreibung der Apparatur

Um die Gewichtsänderungen bei der Reaktion von Urancarbid mit Stickstoff und bei der Zersetzung der Urannitride zu verfolgen, wird eine Thermowaage UGINE-EYRAUD verwendet.

Die Wirkungsweise dieser Balkenwaage, die sich in einem vakuumdichten Edelstahlgehäuse befindet, ist in Abbildung 5 schematisch dargestellt.

Vor Beginn des Versuches wird ein leichtes Uebergewicht auf der Seite der Probe hergestellt. Die Blende steht dann so, daß das Licht beim Einschalten des Stromes voll auf die Photozelle trifft. Der Photostrom, der durch einen Verstärker verstärkt wird, erzeugt in der Spule ein magnetisches Feld, welches den am linken Waagebalken hängenden Magneten in die Spule hineinzieht. Hierbei wird ein Teil des Lichtes abgeblendet, wodurch der Photostrom schwächer wird. Der Waagearm senkt sich zur Probenseite hin. (Die Blende öffnet sich nun wieder stärker, das magnetische Feld in der Spule wird größer und der Magnet wird angezogen.) Nach kurzer Zeit hat sich das Gleichgewicht eingestellt. Findet im Laufe des Versuches eine Massezunahme statt, so wird die Photozelle stärker beleuchtet und somit der höhere Stromfluß hergestellt, der nötig ist, um die Waage im Gleichgewicht zu halten.

Durch Messung der Spannung an der Spule, die dem Gewicht direkt proportional ist, können Gewichtsänderungen der Probe verfolgt werden. Ein Kompensationsschreiber MECI registriert die an der Spule herrschende Spannung.

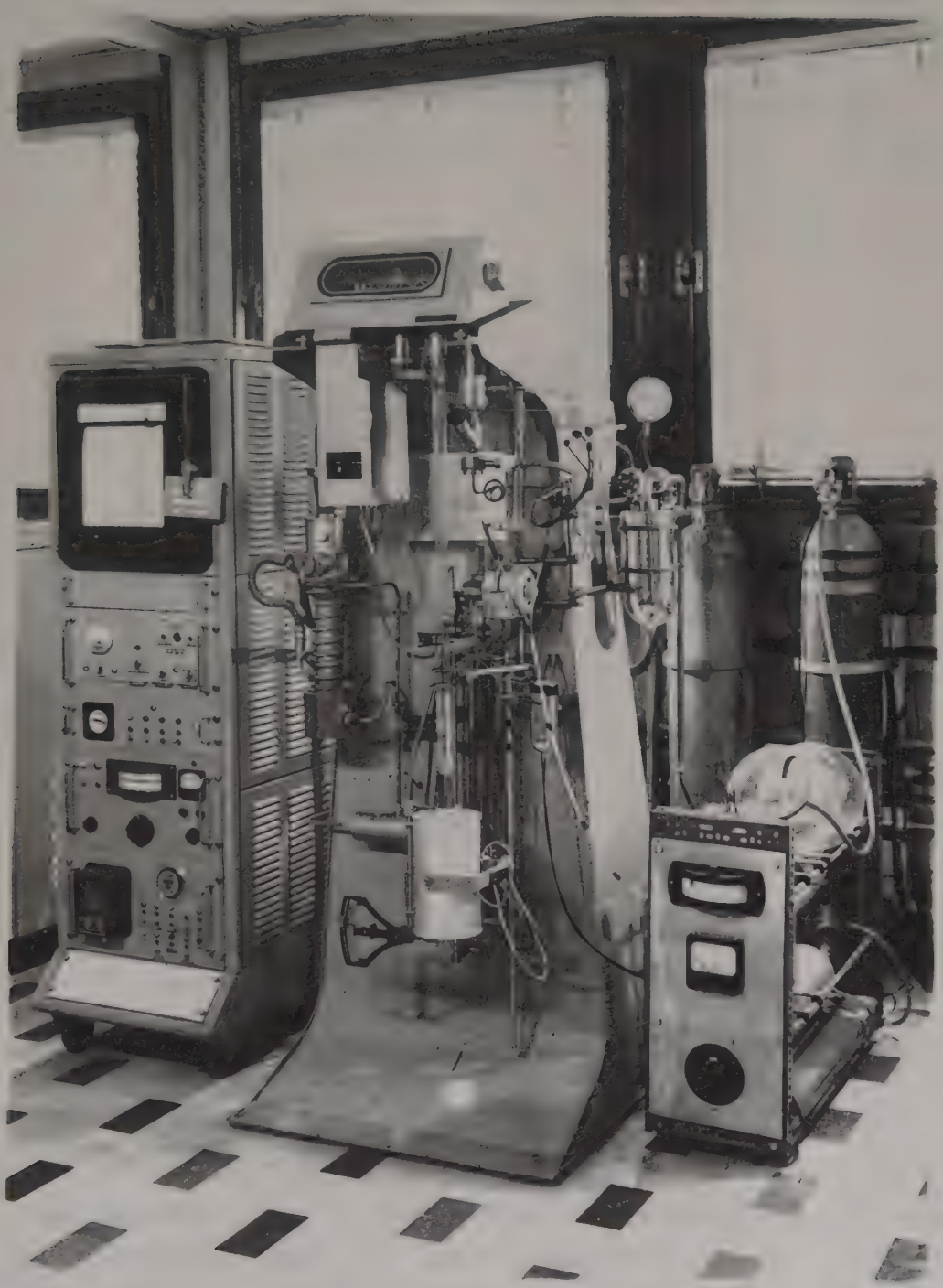


Abb. 4 Gesamtansicht der Versuchseinrichtung

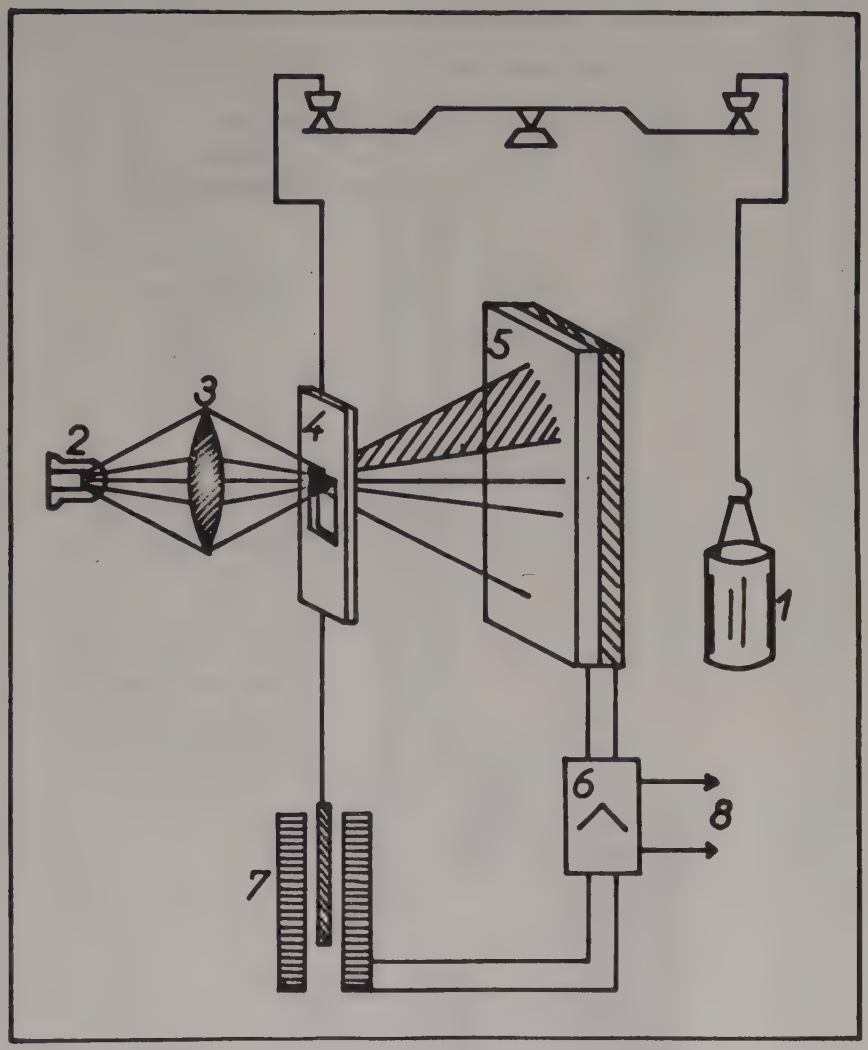


Abb. 5 Prinzip der Thermowaage UGINE-EYRAUD
1 Probe, 2 Lichtquelle, 3 Linse, 4 Abblend - schirm, 5 Photozelle, 6 Verstärker, 7 Per - manentmagnet, 8 zum Kompensationsschreiber

Abbildung 6 zeigt die schematische Darstellung der verwendeten Apparatur. Die Probe hängt an einem Quarzfaden in einem Reaktionsrohr aus Quarz, in dessen Inneren sich ein Thermoelement Pt/Pt-10%Rh zur Temperaturmessung befindet. Ein induktionsfrei gewickelter ADAMEL-Ofen kann mit Hilfe eines Elektromotors über das Quarzrohr gefahren werden.

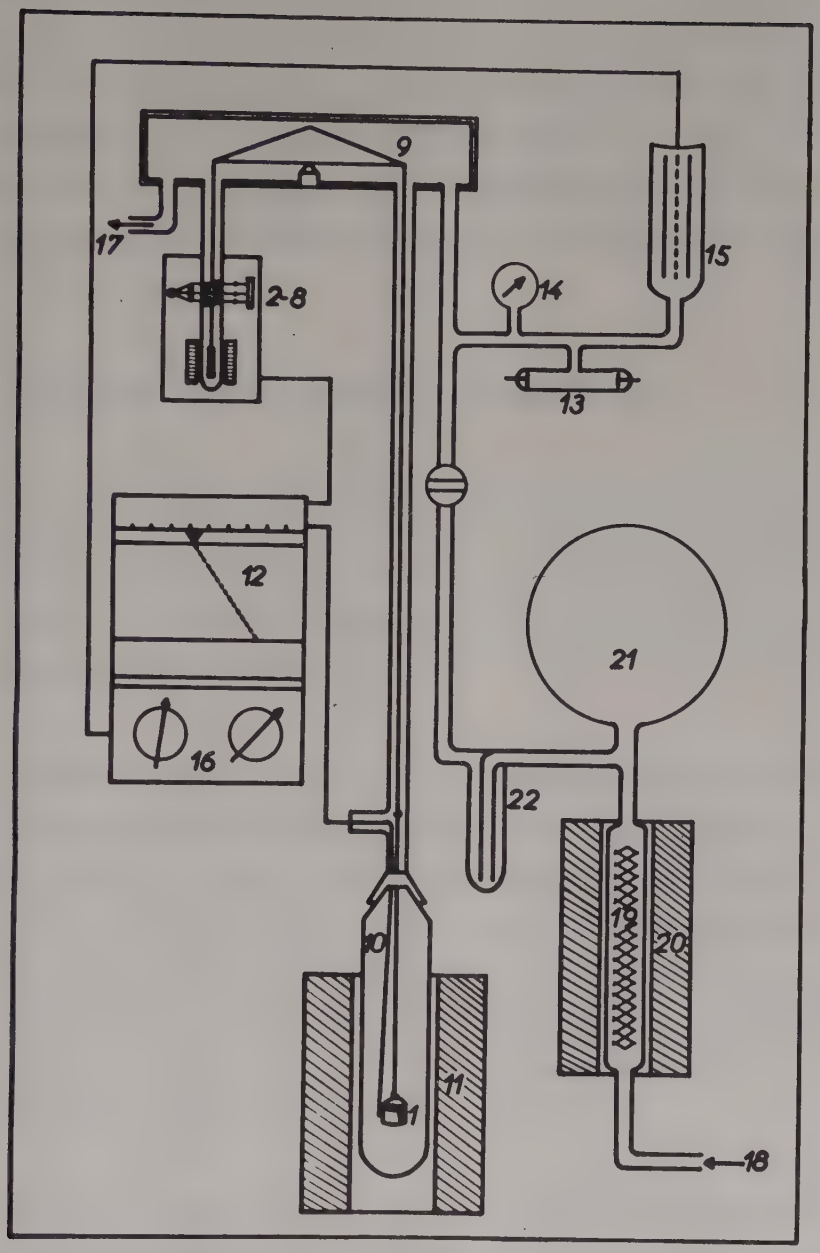


Abb. 6 Schematische Darstellung der Apparatur
1 Tiegel mit Probe, 2 bis 8 optischer und elektrischer Teil der Thermowaage (vgl. Abb. 5), 9 Waagekasten, 10 Thermoelement Pt/Pt-10%Rh, 11 ADAMEL - Ofen, 12 Kompensationsschreiber MECI, 13 Geißlerröhre,14 Spiralmanometer, 15 Ionisationsmanometer LEBOEUF, 16 Vakuumanzeige, 17 zu den Pumpen, 18 Gaseinleitung, 19 Stickstoffreinigung über metallischem Uran, 20 Ofen bei 400°C, 21 Gasvorratsbehälter, 22 Kühlfalle

Der Kompensationsschreiber MECI schreibt je nach der Empfindlichkeit, die an der Spule abgegriffen wird, zehn, zwanzig oder vierzig Milligramm über eine Skalenbreite von 250 Millimeter. Die Ablesegenauigkeit für das Gewicht beträgt 0,1 mg bei maximaler Empfindlichkeit der Waage. Der Kompensationsschreiber zeichnet neben dem Gewicht auch die Temperatur in Funktion der Zeit auf.

IV. Beschreibung der Versuchsdurchführung

Die Probe wird in einen Aluminiumoxidtiegel gebracht und an der Waage aufgehängt. Anschließend wird die Apparatur nach Anbringen des Reaktionsrohres evakuiert. Bei einem Druck von 10^{-5} Torr wird der Ofen hochgefahren. Nach Entgasung der Probe wird das Reaktionsgas eingeleitet.

Der Stickstoff (Azote R, angegebener Sauerstoffgehalt weniger als 10 ppm, AIR LIQUIDE) wird nach der Vortrocknung über Magnesiumperchlorat zur Sauerstoffentfernung über Uranspäne bei 400° C geleitet. Das Gas strömt, um letzte Feuchtigkeitsspuren zu entfernen, durch eine Kühlfalle bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes. Um eine schnelle Gaseinleitung zu gewährleisten, befindet sich in der Stickstoffreinigungsapparatur ein Gasvorratsbehälter mit einem Volumen von zehn Liter.

Eine Druckänderung findet während der Reaktion nicht statt, da sich der Stickstoffverbrauch einer Probe von zwei bis drei Gramm auf den Druck der 15 Liter fassenden Apparatur nicht auswirkt.

D. Reaktionsbedingungen

Zeit-, Temperatur- und Druckintervall, in dem die Nitrierung von Urancarbid untersucht wird, hängt sowohl von apparativen Gegebenheiten als auch von den Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Probenarten ab.

Die Nitrierung des massiven Urancarbids wird im Temperaturbereich von 800°C bis 1200°C durchgeführt. Bei 700°C verläuft die Reaktion mit massivem Urancarbid so langsam, daß sie mit der Thermowaage kaum wahrnehmbar ist. Bei Urancarbidpulvern und kleinen Kugeln, deren spezifische Oberfläche größer ist, kann die Nitrierung schon ab 500 bzw. 700°C verfolgt werden.

Fast alle Versuche mit massivem Urancarbid werden bei einem Stickstoffdruck von 300 Torr durchgeführt, einerseits weil die Gewichtsaufzeichnung bei höheren Drucken ungenau wird (bei 600 Torr und 1000°C beträgt die Ablesegenauigkeit nur noch 0,5 mg gegenüber 0,1 mg bei 300 Torr), andererseits weil die Reaktionsgeschwindigkeiten bei geringeren Drucken und tiefen Temperaturen zu klein sind.

Die theoretische Reaktionsdauer für die Nitrierung einer würfelförmigen Probe beträgt nach Gleichung (4) (Seite 24) bei 800°C und einem Stickstoffdruck von 300 Torr 1200 Stunden. Bei den folgenden Untersuchungen werden Reaktionsdauern von 50 Stunden in der Regel nicht überschritten, um eine Oxidation der Probe weitgehend auszuschließen. (Abgesehen davon erreicht man das Reaktionsende kaum, ohne daß die Probe vorher aufplatzt.)

E. Versuchsauswertung

Bei der Auswertung der kinetischen Kurven muß außer der Oberflächenveränderung, die im Laufe der Reaktion stattfindet, bei diffusionsgesteuerten Reaktionen auch die Schichtdicken - zunahme berücksichtigt werden.

Mit massivem Urancarbid werden die Nitrierungen nur bis zu einem Umsatz von 10% bis 15% verfolgt. Bei einem Würfel hat eine Volumenverminderung von 10% eine Oberflächenveränderung von 7% zur Folge (vgl. E. II.). Im Falle eines flachen Quaders mit den Kantenverhältnissen 6:4:1,5 verringert sich die Oberfläche bei gleichem Umsatz um nur 5%, wie eine einfache Rechnung zeigt. Daher können die mit massivem Urancarbid erhaltenen thermogravimetrischen Kurven ohne Oberflächenkorrektur unmittelbar auf das herrschende Zeitgesetz hin untersucht werden. (Für würfelförmige Proben können außerdem die anschließend für Kugeln beschriebenen Korrekturverfahren angewandt werden.)

I. Korrektur der Masse-Zeitkurven

Im folgenden wird die Methode von JANDER [20] und VALENSI [21] beschrieben, die eine Auswertung der mit Pulvern und Kugeln erhaltenen kinetischen Kurven zur Bestätigung des linearen oder parabolischen Zeitgesetzes erlaubt.

Bezeichnet man mit n den Umsatz einer Reaktion, so gilt nach JANDER für die Umsatz-Zeitkurve bei Vorliegen des linearen Zeitgesetzes

$$F = 1 - (1-n)^{1/3} = k_1 \, t$$

und für ein parabolisches Gesetz

$$F' = (1 - (1-n)^{1/3})^2 = k_2 t$$

wobei k_1 und k_2 Konstanten sind.

Trägt man F und F' bei verschiedenen Umsätzen n gegen die entsprechenden Zeitwerte aus der experimentellen Kurve auf, so läßt sich aus der Anordnung der Punkte auf ein lineares oder parabolisches Zeitgesetz schließen.

In ähnlicher Weise haben BESSON und CAILLET [22] eine Methode zur Auswertung kinetischer Kurven im Hinblick auf das kubische und logarithmische Zeitgesetz entwickelt.

Die von Jander vorgeschlagene Formel für das parabolische Zeitgesetz setzt voraus, daß Ausgangsmaterial und Reaktionsprodukt gleiche Molvolumina besitzen, was allgemein nicht der Fall ist. Dies wird von Valensi berücksichtigt, der in seiner Berechnung das PILLING-BEDWORTH-Verhältnis [23] z (Bedeckungsfaktor) verwendet. Valensi erhält

$$F' = (1 + (z-1)\, n)^{2/3} + (z-1)(1-n) = k_2 t$$

CARTER [24] bestätigt später diese von Valensi aufgestellte Formel.

Der Bedeckungsfaktor, das Verhältnis der Molvolumina von Reaktionsprodukt und Ausgangsstoff, beträgt im Falle der U_2N_3-Bildung aus UC 1,25. Besitzt das Pilling-Bedworth-Verhältnis einen kleineren Wert als eins, so kann man infolge des nicht deckenden Reaktionsproduktes eine lineare Reaktion erwarten. Aus einem Molvolumenverhältnis von eins und wenig darüber

sollte eine deckende Schicht und damit eine diffusionsgesteuerte Reaktion resultieren. Ist das Pilling-Bedworth-Verhältnis viel größer als eins, so kann das Reaktionsprodukt durch Spannungen aufbrechen, und die Bildung einer schützenden Schicht ist nicht mehr möglich. Nach KUBASCHEWSKI [25] sind solche Fälle bei einem Molvolumenverhältnis von zwei bis drei bekannt.

Natürlich ist nicht nur dieser räumliche Faktor für die Bildung einer Schutzschicht maßgebend. Auch die Plastizität des entsprechenden Reaktionsproduktes spielt eine große Rolle.

II. Korrektur der Reaktionsgeschwindigkeit

Verläuft eine Reaktion nach dem linearen Zeitgesetz, so ergeben die auf die reagierende Oberfläche bezogenen Geschwindigkeiten einen konstanten Wert.

Liegt das parabolische Zeitgesetz vor, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Schichtdicke umgekehrt proportional. Da man bei flachen Quadern und nicht allzu großem Umsatz annähernd Proportionalität zwischen Schichtdicke und Umsatz annehmen darf, ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei Vorliegen eines quadratischen Zeitgesetzes der Massezunahme umgekehrt proportional. In grober Annäherung gilt dies auch bei Würfeln bis zu einem Umsatz von 20%.

Die sich auf die Massezunahme je Oberflächen- und Zeiteinheit beziehende Geschwindigkeitskonstante wird im folgenden mit k bezeichnet. (In der Literatur ist es üblich mit k die rationelle, mit k' die Tammannsche und mit k'' die praktische Zunderkonstante zu benennen [26].) Ist q_1 die reagierende Oberfläche und q die Ausgangsoberfläche, so ergibt sich der Oberflächenkorrekturfaktor q_1/q bei würfel- und kugelförmigen Proben in Abhängigkeit

vom Umsatz n zu $(1-n)^{2/3}$ [27]. Im Falle des linearen Zeitgesetzes gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit an einer sich im Laufe der Reaktion verkleinernden Kugel- oder Würfeloberfläche

$$(1) \qquad d\Delta m/dt = k\, q\, (1-n)^{2/3}$$

Der Umsatz n ist der Massezunahme Δm proportional

$$n = \Delta m / \Delta m_{\infty}$$

wobei Δm_{∞} die Gesamtmassezunahme bei 100%igem Umsatz ist. Für die Umsatzgeschwindigkeit dn/dt kann man schreiben

$$(2) \qquad dn/dt = k_0\, q\, (1-n)^{2/3} \quad \text{mit } k_0 = k/\Delta m_{\infty}$$

k_0, die auf den Umsatz bezogene Geschwindigkeitskonstante hat die Dimension $(cm^{-2}\ s^{-1})$. Durch Integration von (2) erhält man die theoretische Gleichung der Umsatz-Zeitkurve:

$$(3) \qquad 1 - (1-n)^{1/3} = k_i\, q\, t \qquad \text{mit } k_i = k/(3\,\Delta m_{\infty})$$

Aus ihr folgt bei Kenntnis der Anfangsgeschwindigkeit und der Gesamtmassezunahme für die Gesamtreaktionsdauer

$$(4) \qquad t_{\infty} = 3\,\Delta m_{\infty}/kq$$

Durch Auftragung von n gegen t (3) erhält man die theoretische Masse-Zeit- bzw. Umsatz-Zeitkurve für eine lineare Reaktion.

Z w e i t e r T e i l

Versuchsergebnisse und Diskussion

F. Reaktionsprodukte

Die vorangegangenen thermodynamischen Untersuchungen haben gezeigt, daß die Bildung des Uransesquinitrids bei 1200°C einen Stickstoffdruck von mindestens 40 Torr und bei 1100°C von mindestens 10 Torr erfordert. Diese Temperatur- und Druckgrenzen werden bei den folgenden kinetischen Untersuchungen nicht überschritten. Unter geringen Stickstoffdrucken verlaufen die Reaktionen sowieso sehr langsam und sind in der Thermowaage kaum wahrnehmbar.

Trotzdem sind die Reaktionsprodukte, die bei der Umsetzung von Urancarbid bei 1100°C und einen Stickstoffdruck von 10 bis 30 Torr entstehen, untersucht worden. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt bei 10 Torr nur Uranmononitrid UN, bei 20 Torr ein Gemisch aus Uranmononitrid und Sesquinitrid und bei 30 Torr mehr Uransesquinitrid als Mononitrid. Unter höheren Stickstoffdrucken

dagegen bildet sich als Endprodukt bei der Umsetzung von Uranmonocarbid mit Stickstoff U_2N_3 gemäß

$$2\ UC + 3/2\ N_2 \rightleftarrows U_2N_3 + 2\ C$$

Bricht man die bei 1200°C und einem Stickstoffdruck von 300 Torr durchgeführte Reaktion mit massivem Urancarbid ab, so zeigt die Röntgenstrukturanalyse das Vorhandensein des Sesquinitrids U_2N_3. Uranmononitrid UN und U(C,N) können an der Phasengrenze U_2N_3/UC röntgenstrukturanalytisch, jedoch nicht metallographisch nachgewiesen werden. Es ist also anzunehmen, daß die feste Lösung UC-UN und das Mononitrid UN als Zwischenprodukt bei der U_2N_3-Bildung auftreten.

Die Abbildungen 7 und 8 zeigen massive Urancarbidproben nach teilweiser Nitrierung bei verschiedenen Temperaturen. Das bei tiefer Temperatur gebildete Reaktionsprodukt ist brüchig und porös, während das bei höherer Temperatur entstandene kompakte Nitrid metallischen Glanz zeigt und den elektrischen Strom leitet.

Einen Schutz gegen den hydrolytischen Angriff der feuchten Luft bietet das so gebildete Nitrid nicht, wie anfangs vermutet worden ist. Nach längerem Liegen an der Luft wird das Urancarbid unter der Nitridschicht rissig und porös.

I. Stöchiometrische Zusammensetzung

Ueber die Zusammensetzung des Nitrids, das bei der Einwirkung von Stickstoff auf Uran und Urancarbid entsteht, gehen die Meinungen in der Literatur auseinander.

PRICE und WARREN [28] erhalten bei 800 bis 1000°C und einem Stickstoffdruck von einer Atmosphäre $UN_{1,8}$.

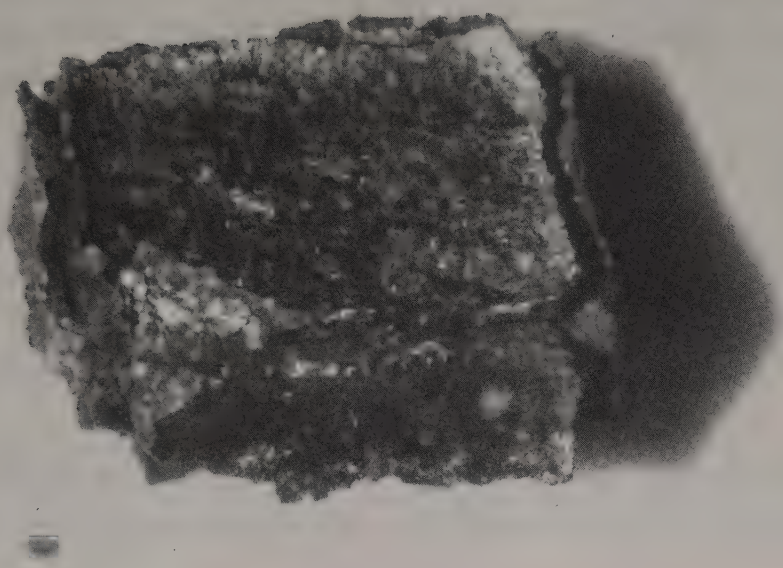


Abb. 7 Urancarbidprobe nach 60-stündiger Nitrierung bei 900°C und einem Stickstoffdruck von 400 Torr (Vergrößerung etwa 10 x)

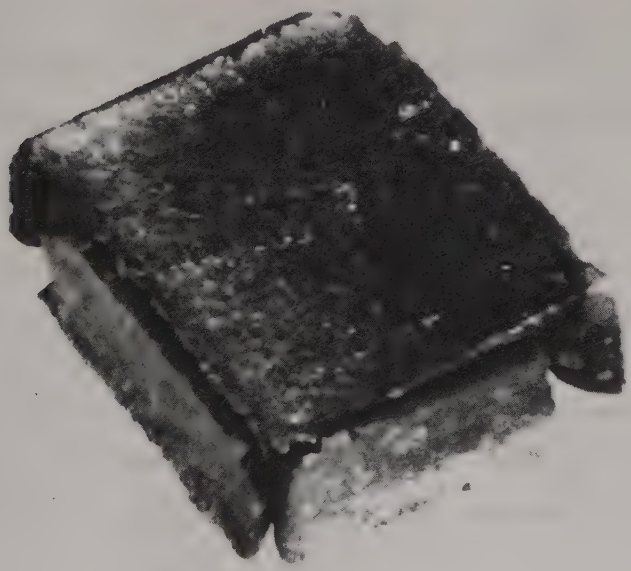


Abb. 8 Urancarbidprobe nach 100-stündiger Nitrierung bei 1050°C und einem Stickstoffdruck von 300 Torr (Vergrößerung etwa 8 x)

MALLET und GERDS [29] finden bei der Einwirkung von Stickstoff auf Uran im Temperaturbereich von 775°C bis 900°C unter Atmosphärendruck drei Nitride: Uranmononitrid UN, Uransesquinitrid U_2N_3 und Urandinitrid UN_2.

RUNDLE und Mitarbeiter [30] erhalten bei der gleichen Reaktion bei etwa 1050°C und einem Stickstoffdruck von einer Atmosphäre als Reaktionsprodukt $UN_{1,75}$. Sie zeigen ferner, daß bei dieser Temperatur zur Herstellung von UN_2 aus U_2N_3 ein Stickstoffdruck von 126 atm erforderlich ist.

Andere Autoren [1) 31-35] geben unter gleichen Versuchsbedingungen N/U-Verhältnisse an, die kleiner als 1,8 sind.

ATODA und Mitarbeiter [4] finden bei der Nitrierung von Urancarbid bei 1100°C bis 1200°C und unter Atmosphärendruck ein N/U - Verhältnis von 1,5 bis 1,6.

HANSON [6] berichtet in seiner eingangs ausführlich zitierten Untersuchung über ein N/U-Verhältnis von 1,43 bis 1,52. Gegen Ende der Reaktion identifiziert er röntgenstrukturanalytisch auch Urandinitrid UN_2.

Im folgenden soll nun die Zusammensetzung der bei verschiedenen Temperaturen entstehenden Nitride untersucht werden. Die chemische Analyse des bei 900°C vollständig nitrierten Urancarbids ergibt den Stickstoffgehalt eines überstöchiometrischen Uransesquinitrids der Formel $UN_{1,55}$. (Der Kohlenstoffgehalt dieses Produktes hat sich gegenüber dem des Ausgangsmaterials nicht verändert.)

Da die chemische Stickstoffanalyse sehr langwierig ist, (der chemische Aufschluß der oberhalb von 900°C gebildeten Nitride

nimmt eine Zeit von etwa zwei Wochen in Anspruch) wird die Zusammensetzung thermogravimetrisch bestimmt. Durch die Aufzeichnung der Gesamtmassezunahme kann bei hinreichender Empfindlichkeit der Waage noch genauer auf die Zusammensetzung des gebildeten Nitrids geschlossen werden als durch die chemische Stickstoffanalyse. Es zeigt sich, daß die bei verschiedenen Temperaturen gebildeten Nitride von unterschiedlicher Zusammensetzung sind. Erniedrigt oder erhöht man nach Versuchsende die Temperatur, so beobachtet man mit Hilfe der Gewichtsaufzeichnung, daß sich das Gleichgewicht zwischen den einzelnen Nitriden verschiebt.

Bei einem Stickstoffdruck von 200 Torr und verschiedenen Temperaturen ergeben sich für das N/U-Verhältnis folgende Werte, die mit denen von BUGL und BAUER [18] recht gut übereinstimmen:

T°C	900	1000	1100	1200
N/U	1,6	1,58	1,57	1,54

II. Die Struktur des kubischen Nitrids

In der Literatur wird für die Struktur des überstöchiometrischen Sesquinitrids sowohl das flächenzentrierte CaF_2-Gitter des UN_2 (a = 5,31 A) als auch das kubisch raumzentrierte Mn_2O_3-Gitter des U_2N_3 (a = 10,678 A) [36] angenommen:

EVANS und DAVIES [37] geben für das Uransesquinitrid die kubisch raumzentrierte Struktur an.

Nach LAPPAT und HOLDEN [17] kann die Mn_2O_3-Struktur des U_2N_3 von der Fluoritstruktur des UN_2 abgeleitet werden, indem man

auf regelmäßige Art und Weise Anionen entnimmt. Diese periodisch auftretenden Gitterleerstellen können mit Stickstoff aufgefüllt werden, so daß zwischen U_2N_3 und UN_2 eine homogene Phase entsteht.

Nach RUNDLE und Mitarbeitern [30] besitzt U_2N_3 Fluoritstruktur. Unter Vernachlässigung der schwachen Diffraktionslinien des Uransesquinitrids im Röntgendiagramm hat man ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit einer Konstanten von 5,339 A, der halben Gitterkonstanten des U_2N_3. Diese Gitterkonstante unterscheidet sich wenig von dem Wert, der für die Fluoritstruktur des UN_2-Gitters angegeben wird. Die Autoren schlagen deshalb vor, das Uransesquinitridgitter als verzerrtes UN_2-Gitter mit periodischen Stickstoffleerstellen anzusehen. Beim Einbau des Stickstoffs in dieses Gitter fällt der Parameter von 10,678 A für ein N/U-Verhältnis von 1,5 auf 10,58 A für ein N/U-Verhältnis von 1,75. Der halbe Parameter ist also im Falle des $UN_{1,75}$ kleiner als die Gitterkonstante von UN_2 (5,31 A).

Im Rahmen dieser Arbeit werden Uransesquinitridproben verschiedenen Stickstoffgehaltes röntgenstrukturanalytisch untersucht. In Uebereinstimmung mit LAPPAT und HOLDEN [17] und RUNDLE und Mitarbeitern [30] wird festgestellt, daß U_2N_3 das verzerrte CaF_2-Gitter des UN_2 besitzt. Ein Vergleich verschiedener Uransesquinitridproben zeigt, daß die ohnehin schwachen Diffraktionslinien des Mn_2O_3-Gitters mit steigendem Stickstoffgehalt von $UN_{1,5}$ nach $UN_{1,6}$ merklich an Intensität verlieren, daß sich also das verzerrte CaF_2-Gitter dem idealen CaF_2-Gitter nähert.

Gleichzeitig beobachtet man eine Verminderung der Gitterkonstanten, aus der sich nach der Vegardschen Regel auf den Stickstoffgehalt des Nitrids schließen läßt. Zum Beispiel beträgt die Gitterkonstante eines bei 800°C und einem Stickstoffdruck von

einer Atmosphäre hergestellten Nitrids, wenn man die schwachen Ueberstrukturlinien vernachlässigt, 5,327 A. Mit den von Rundle angegebenen Werten der Gitterkonstanten für N/U-Verhältnisse von 1,5 und 1,75 erhält man für die Zusammensetzung dieses Nitrids die Formel $UN_{1,56}$. Nach der chemischen Stickstoffanalyse beträgt das N/U-Verhältnis 1,58.

Wendet man die Vegardsche Regel dagegen innerhalb der halben Gitterkonstanten des U_2N_3 und der Gitterkonstanten des UN_2 an, so ergibt sich für das N/U-Verhältnis derselben Substanz ein Wert von 1,71. Wahrscheinlich ist diese falsche Anwendung der Vegardschen Regel die Quelle vieler Unsicherheiten in der Literatur und der Grund dafür, daß viele Autoren Nitride mit einem N/U-Verhältnis bis zu zwei gefunden zu haben glauben.

III. Hexagonales Uransesquinitrid

Verschiedene Autoren berichten über hexagonales Uransesquinitrid. Dieses ist erstmals von VAUGHAM [38] beschrieben worden, der es neben anderen Nitriden beim Erhitzen von massivem Urancarbid in Stickstoff bei 500 bis 915°C erhalten hat (La_2O_3-Struktur).

Nach TRZEBIATOWSKI und Mitarbeitern [39] entsteht es aus kubischem Sesquinitrid beim Erhitzen oberhalb von 1000°C.

PRICE und WARREN [28] erhalten hexagonales Uransesquinitrid durch Erhitzen von überstöchiometrischem U_2N_3 auf 1100° C bei einem Druck von 10^{-2} Torr.

ATODA und Mitarbeiter [4] haben neben der kubischen Phase hexagonales U_2N_3 identifiziert und nehmen an, daß sich die kubische Mn_2O_3-Struktur bei und oberhalb von 1250°C enantiotrop in

die hexagonale La_2O_3-Struktur umwandelt.

In der vorliegenden Arbeit werden einige Male geringe Mengen des hexagonalen Uransesquinitrids schon ab 950°C röntgenstrukturanalytisch im Reaktionsprodukt nachgewiesen, häufiger jedoch bei Temperaturen um 1100°C. Nie ist hexagonales Uransesquinitrid allein als Reaktionsprodukt erhalten worden, was sich leicht dadurch erklären läßt, daß sich im Falle einer Polymorphie die kubische Phase beim Abkühlen zurückbildet.

Aus diesem Grunde werden bei 900 und 1100°C Hochtemperatur-Pulveraufnahmen des gebildeten Urannitrids gemacht. Das Vorhandensein von hexagonalem U_2N_3 wird hier nicht festgestellt.

Da die Erklärung einer enantiotropen Umwandlung unterhalb von 1100°C nicht stichhaltig ist, handelt es sich entweder um eine enantiotrope Umwandlung bei höherer Temperatur oder um eine monotrope Umwandlung. Es bleibt die Vermutung, daß sich das hexagonale Uransesquinitrid im vorliegenden Fall auf Grund der inneren Spannungen in der Nitridschicht und der größeren Plastizität bei höherer Temperatur bildet.

Hinzu kommt, daß die Bedingungen für die Epitaxie des hexagonalen Nitrids auf dem Uranmonocarbid günstiger sind. Im dichteren hexagonalen Uransesquinitrid sind die Urangitterabstände kleiner als im kubischen Sesquinitrid und kommen infolgedessen den Uranabständen im Uranmonocarbidgitter näher.

G. Kinetische Untersuchungen

I. Verlauf der thermogravimetrischen Kurven

a) Massives Urancarbid

Abbildung 9 (Kurve a) zeigt die übliche Form der erhaltenen Kurven. Der S-förmige Verlauf erklärt sich durch das Aufbrechen der quaderförmigen Proben. In sehr wenigen Fällen platzt die Probe nicht oder zumindest später auf (Kurve b).

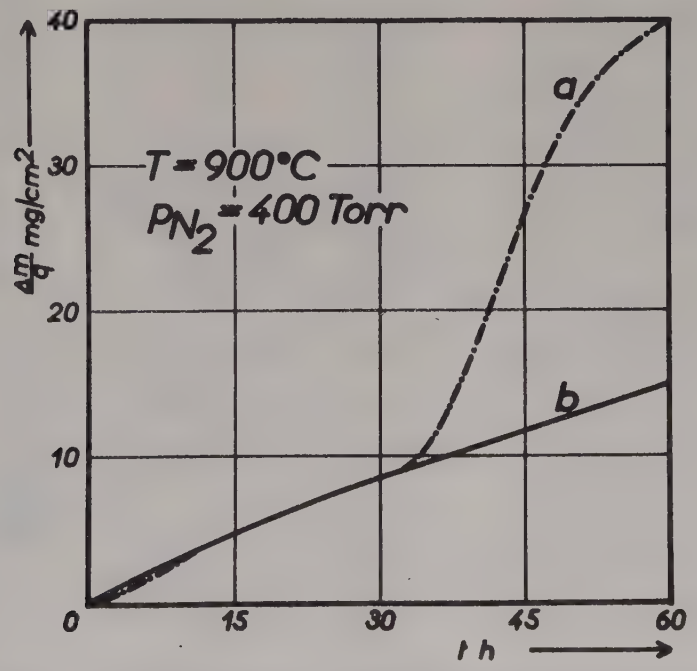


Abb. 9 Verlauf der thermogravimetrischen Kurven bei der Nitrierung von massivem Urancarbid (Quader) bei 900°C und einem Stickstoffdruck von 400 Torr
a) Aufbrechen der Probe nach ca. 30 Stunden
b) Reaktionskurve einer nicht aufgebrochenen Probe bis zu einem Umsatz von 35%

Sehr feine Risse und die Porosität beeinträchtigen das Verhalten von Uranmonocarbid bei der Reaktion mit Stickstoff. Dieser dringt in das Innere des Urancarbids ein, und das entstehende Nitrid sprengt die Probe auseinander. Durch das Aufplatzen vergrössert sich die Reaktionsoberfläche und damit die Reaktionsgeschwindigkeit, erkenntlich an dem Beschleunigungsknick, der sich meist schon nach drei bis fünf Stunden, in selteneren Fällen, wie hier, erst nach dreißig Stunden einstellt. Dieses Aufbrechen erfolgt gerade bei den Reaktionstemperaturen unterhalb von 1000°C besonders häufig.

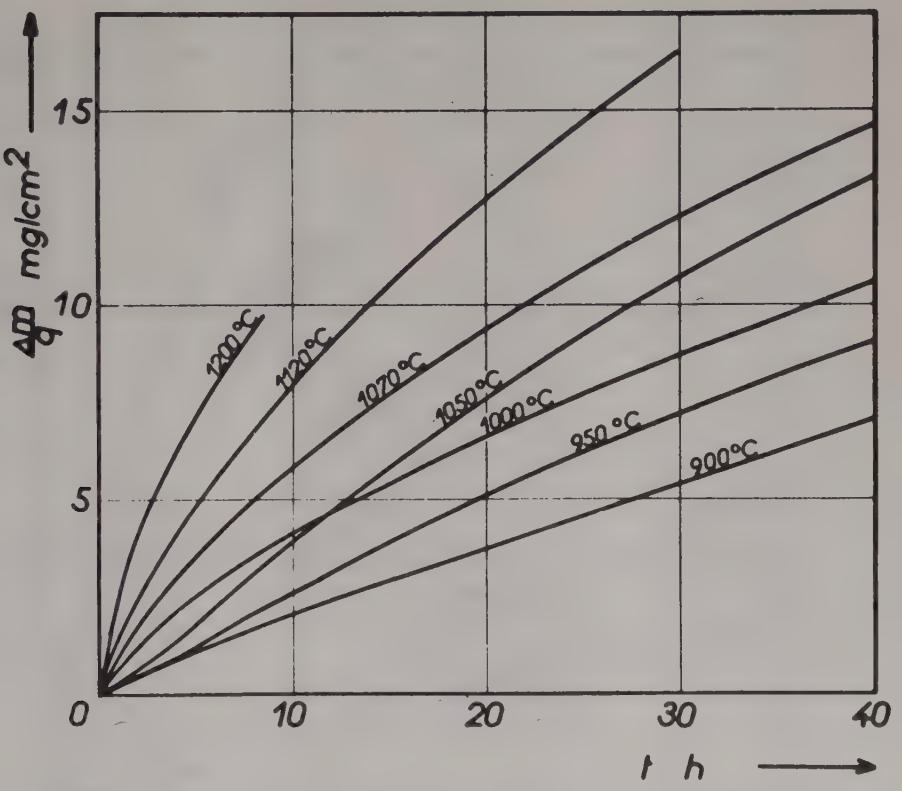


Abb. 10 Nitrierung von schwach überstöchiometrischen (C/U=1,01) Urancarbidquadern (etwa 6x4x2 mm) bei einem Stickstoffdruck von 300 Torr bis zu einem maximalen Umsatz von 25%

Außer der Reaktionstemperatur scheint die Art der Herstellung des Ausgangsmaterials von großer Bedeutung zu sein. Das im Bogen

geschmolzene Urancarbid ist, wie eingangs schon angedeutet, für die Untersuchung ganz ungeeignet. Nur wenige der im Elektronen - strahlofen umgeschmolzenen Urancarbidsorten genügen den experimentellen Bedingungen und halten der Reaktion mit Stickstoff längere Zeit stand.

Die Abbildungen 10 und 11 zeigen Reaktionsisothermen zweier Versuchsserien, die bei einem Stickstoffdruck von 300 Torr mit zwei im Elektronenstrahlofen geschmolzenen Urancarbidsorten erhalten worden sind.

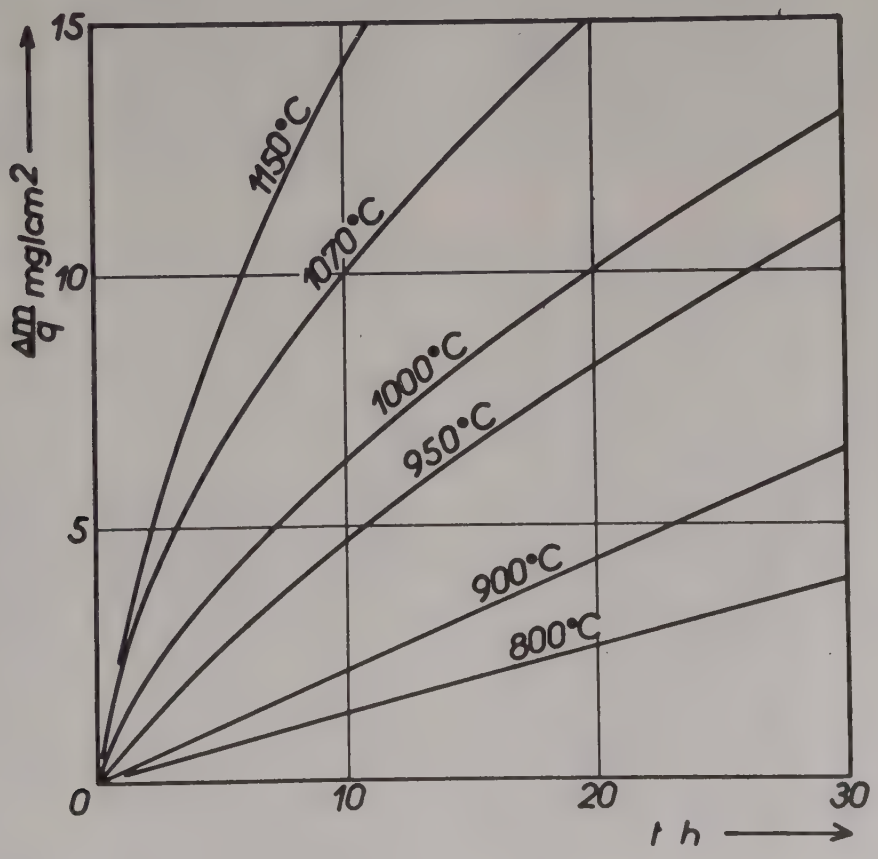


Abb. 11 Nitrierung von Uranmonocarbidquadern (etwa 6x5x2,5 mm) mit 4,8% C bei einem Stickstoffdruck von 300 Torr bis zu einem Umsatz von 15%

(Wie im weiteren noch gezeigt wird, hat der Kohlenstoffgehalt keinen nachweisbaren Einfluß auf das Reaktionsverhalten von Urancarbid in Stickstoff.)

Aus diesen Kurven läßt sich das Zeitgesetz bestimmen. Bis zu 900°C scheinen die Reaktionskurven einen überwiegend linearen Charakter zu besitzen. Jedoch fällt hier die Entscheidung besonders schwer, da nur ein kleiner Teil des Reaktionsablaufes und damit ein sehr kleines Kurvenstück erfaßt wird.

Oberhalb von 900°C sind die Kurven in steigendem Maße gekrümmt. Die Auftragung der thermogravimetrischen Kurven bei 950°, 1070°C und 1150°C aus Abbildung 11 gegen die Wurzel aus der Zeit läßt vermuten, daß bei den höheren Temperaturen ein parabolisches Zeitgesetz geschwindigkeitsbestimmend ist (Abbildung 12, 13, 14).

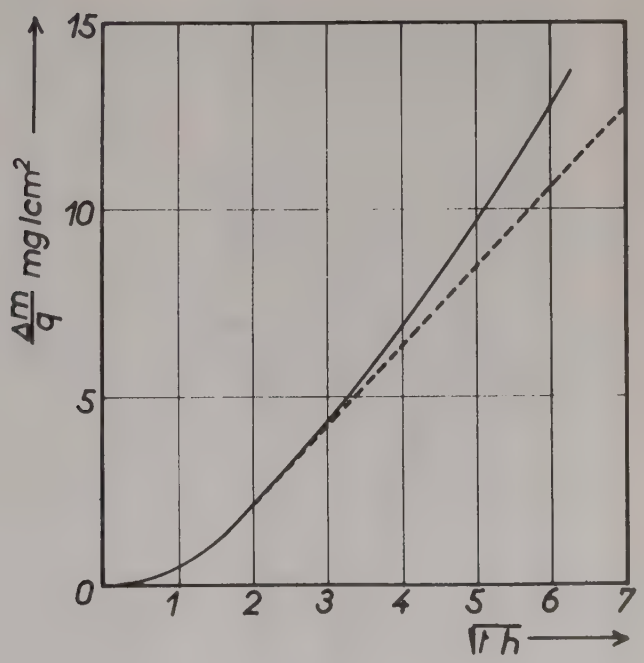


Abb. 12
Auftragung der Massezunahme bei 950°C aus Abb.11 gegen die Quadratwurzel der Zeit

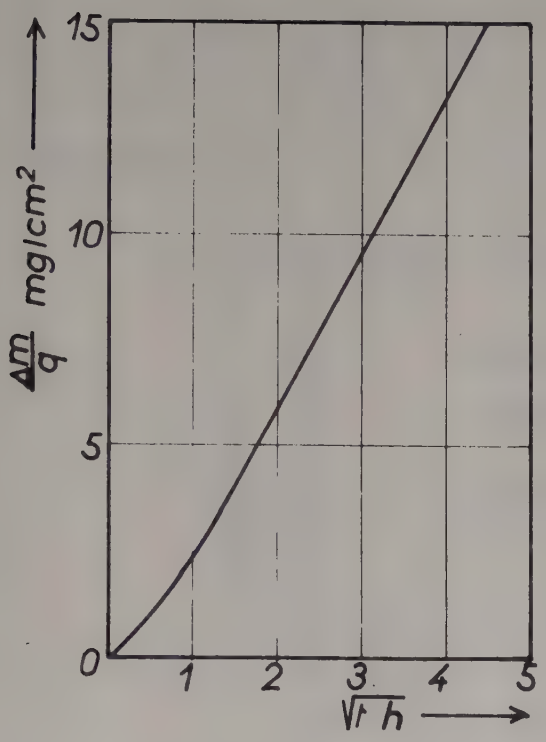


Abb. 13
Auftragung der Massezunahme bei 1070°C aus Abb. 11 gegen die Quadratwurzel der Zeit

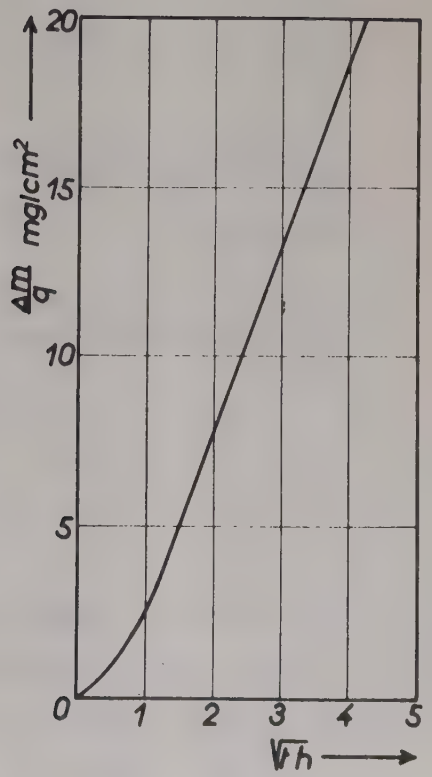


Abb. 14
Auftragung der Massezunahme bei 1150°C aus Abb. 11 gegen die Quadratwurzel der Zeit

Die Auftragung dieser Masse-Zeitkurven im doppeltlogarithmischen System zeigt, daß die Reaktionen oberhalb von 950°C einem empirischen Gesetz der Form $m^x = k\,t$ folgen, wobei $x = 1{,}5 \pm 0{,}1$ ist (Abbildung 15).

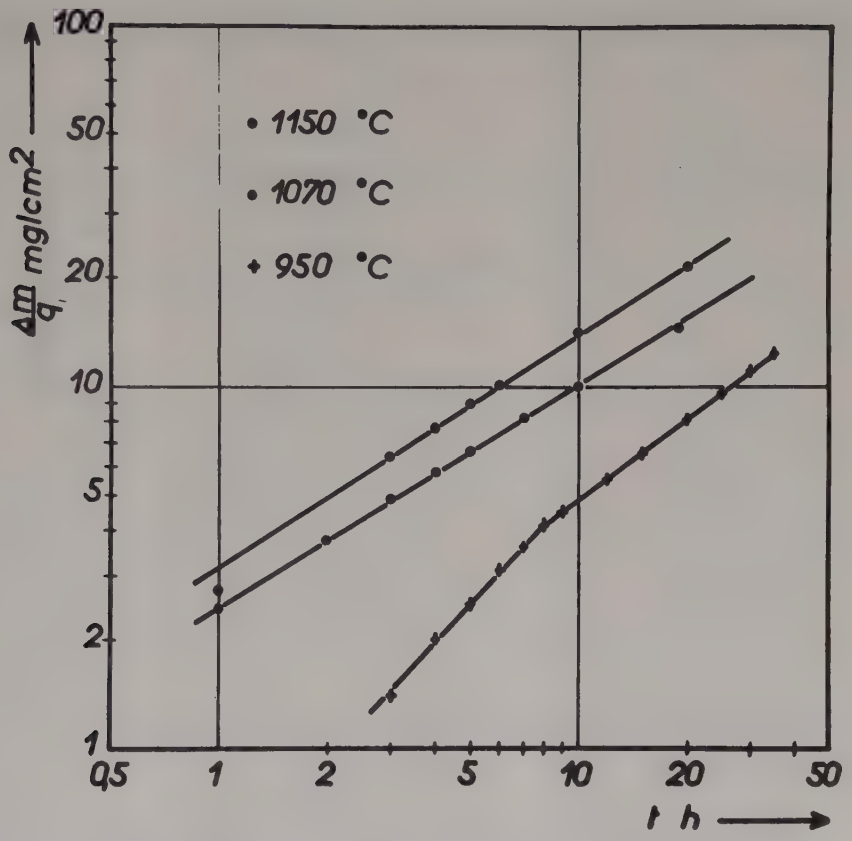


Abb. 15 Masse-Zeitkurven aus Abb. 11 bei 950°C, 1070°C und 1150°C im doppeltlogarithmischen System

b) Urancarbidkugeln

Vorteil der Versuche mit kleinen Kugeln ist die relativ kurze Reaktionsdauer, die nicht von der Einwaage der Kugeln abhängt, sondern allein von ihrem Durchmesser. Besonders günstig wirkt sich aus, daß die Kugeln im Gegensatz zum massiven

Urancarbid nur sehr selten im Laufe der Reaktion auseinanderbrechen. Zwar sind die Masse-Zeitkurven bei Kugeln besser reproduzierbar als bei massivem Urancarbid, jedoch stimmen die thermogravimetrischen Kurven der einzelnen Kugelserien schlecht überein. Diese Unterschiede, bedingt durch die verschiedenen Herstellungsverfahren (vgl. Seite 14), machen die Auswertung unsicher.

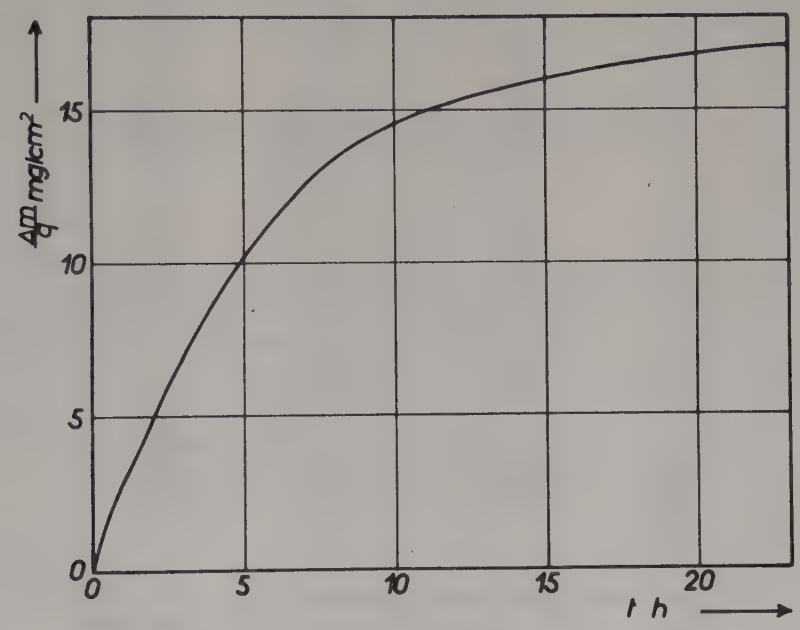


Abb. 16 Nitrierung von etwa 50 Urancarbidkugeln (ø 0,8 mm) bei 900°C und einem Stickstoffdruck von 400 Torr

Abbildung 16 zeigt die Reaktionskurve von Kugeln, die durch direkte Carbothermie im Plasmabrenner hergestellt worden sind. Die graphisch ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten ergeben nach Korrektur mit dem Oberflächenfaktor (vgl. Seite 24) in etwa einen konstanten Wert. Ebenso läßt die Auftragung nach Jander-Valensi-Carter (vgl. Seite 21) auf ein lineares Zeitgesetz schließen (Abbildung 17).

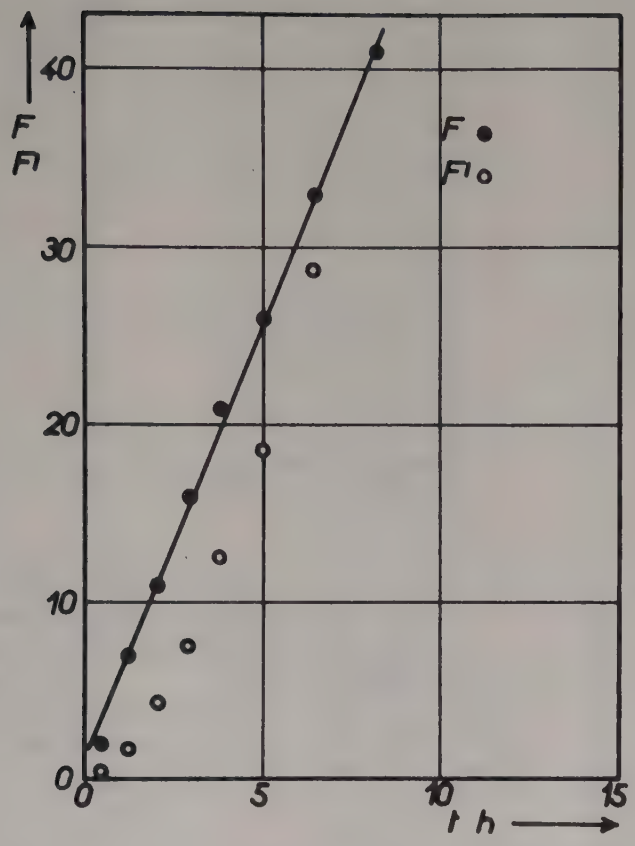
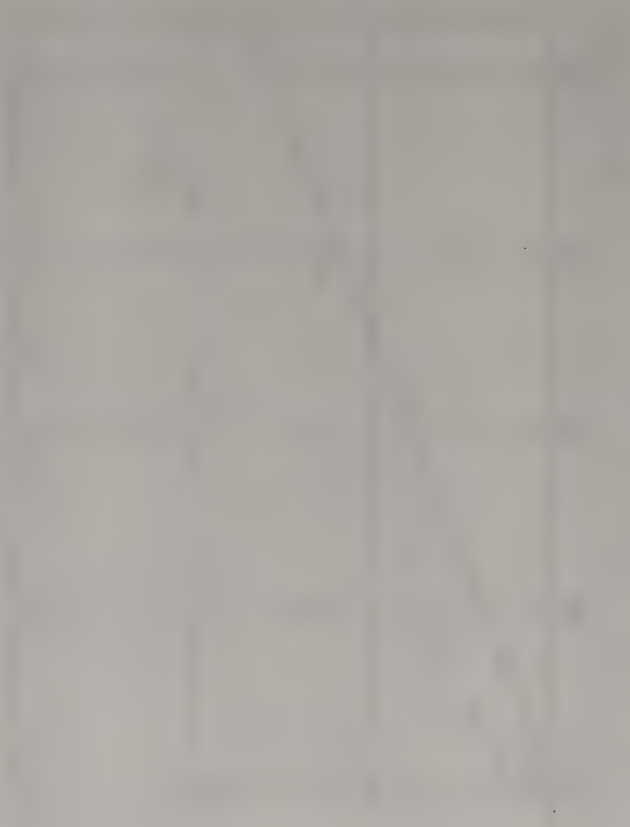


Abb. 17 Auftragung nach der Methode von Jander-Valensi-Carter für die Reaktionskurve in Abbildung 15 bis zu 80% Umsatz

Die kinetischen Kurven zeigen in einzelnen Fällen eine Verzögerung bei Reaktionsbeginn. Trotzdem ist hier die Uebereinstimmung der experimentellen Kurve mit der theoretischen Kurve (vgl. Seite 24) noch sehr gut (Abbildung 18). Ebenso läßt die Auftragung nach Jander und Valensi eindeutig auf ein lineares Zeitgesetz schließen (Abbildung 19).



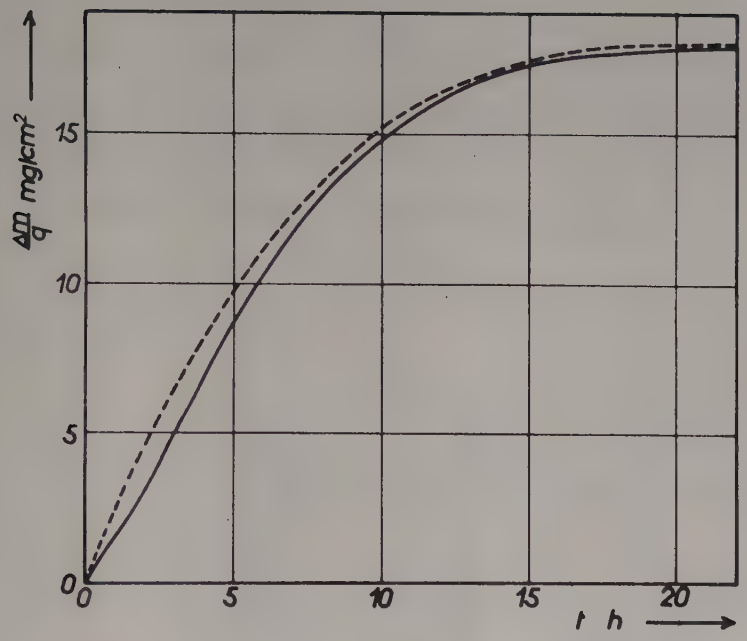


Abb. 18 Nitrierung von etwa 50 Urancarbidkugeln (ø 0,8 mm) bei 900°C und einem Stickstoffdruck von 400 Torr
Experimentelle Kurve (———)
Theoretische Kurve (------)

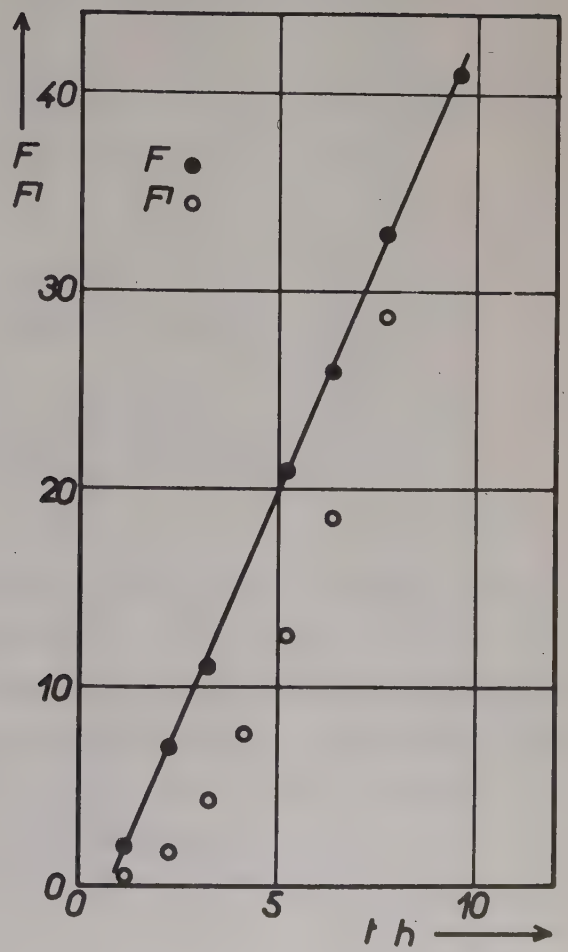


Abb. 19 Auftragung nach Jander und Valensi für die Reaktionskurve aus Abbildung 18 bis zu 70% Umsatz

Bei Versuchen mit geringeren Drucken als 300 Torr und besonders bei Kugeln, die im Plasmabrenner umgeschmolzen worden sind, ist die Verzögerung zu Reaktionsbeginn so bedeutend, daß die Reaktionsgeschwindigkeit erst nach zehn bis fünfzehn Stunden ihr Maximum erreicht. (Abbildung 20)

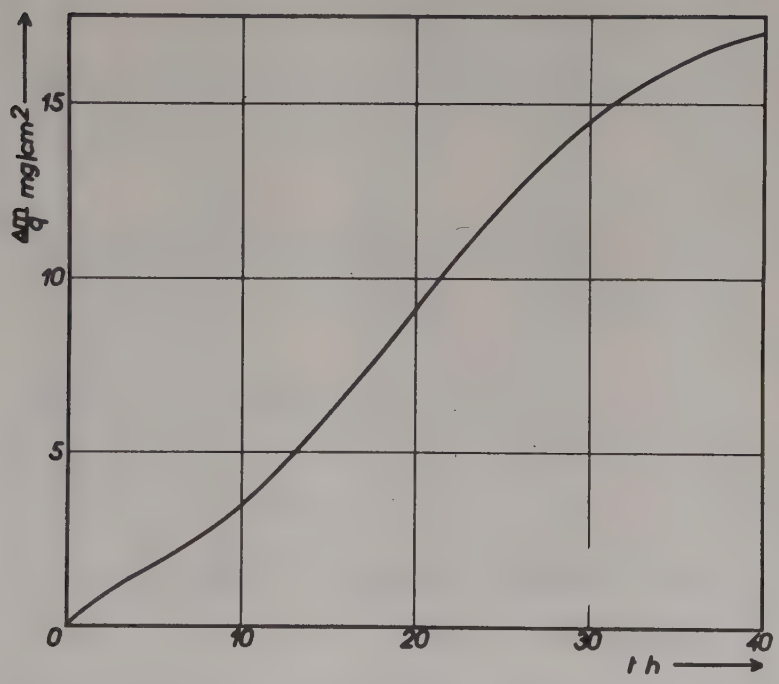


Abb. 20 Nitrierung von etwa 50 Urancarbidkugeln (ø 0,8 mm) bei 1050°C und einem Stickstoffdruck von 200 Torr

Die Auswertung nach Jander und Valensi läßt bei solchen Kurven keinerlei Schlüsse auf das Zeitgesetz zu (Abbildung 21). Bei diesen Versuchen findet man metallographisch nach 20%igem Umsatz neben Kugeln, bei denen die Nitrierung gerade erst begonnen hat, andere, die schon zu 50% umgesetzt sind. Auf diese Tatsache ist der verzögerte Reaktionsbeginn zurückzuführen.

In ähnlicher Weise haben BESSON und SANTON [40] den Einfluß des Druckes auf die Keimbildung zu Reaktionsbeginn bei der Oxidation von Urankugeln mit Kohlendioxid beobachtet.

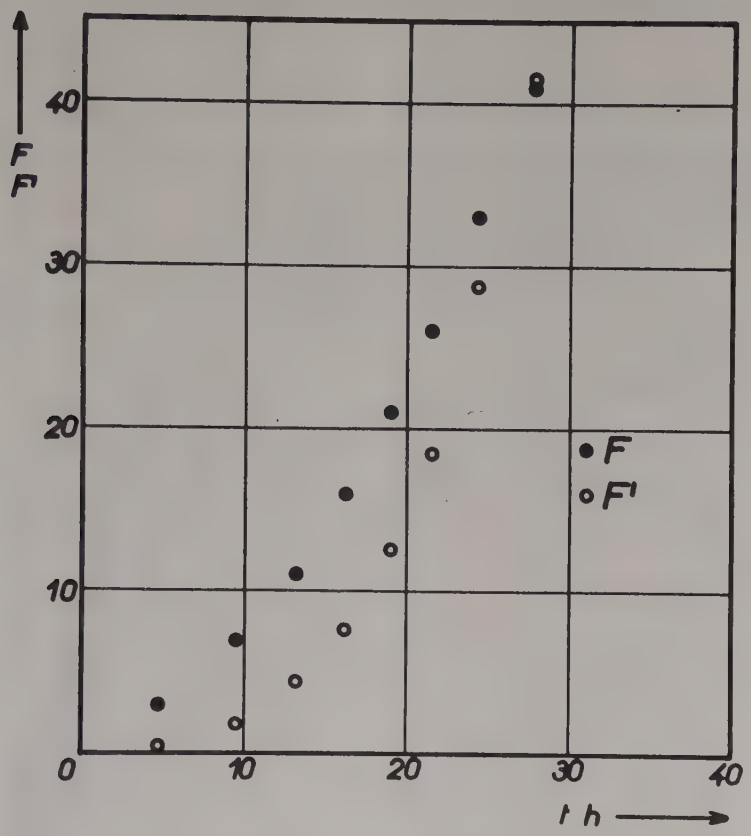


Abb. 21 Auftragung nach Jander-Valensi-Carter für die Reaktionskurve aus Abb.20

c) Urancarbidpulver

Da die Reaktionsdauer vom Durchmesser der Kugeln bzw. der Teilchen bestimmt wird, ist es bei Pulvern möglich, den Nachteil der großen Reaktionsdauern zu unterdrücken. Man nimmt allerdings die Undefiniertheit der Probenform in Kauf.
Zwei verschiedene Urancarbidpulver werden bei den folgenden Versuchen verwendet.

1. Feinkörniges Pulver einheitlicher Korngröße

Die Teilchengröße dieses Urancarbidpulvers ist mikroskopisch einheitlich zu 1/100 mm bestimmt worden. Die BET-Oberfläche beträgt 0,17 m^2/g.

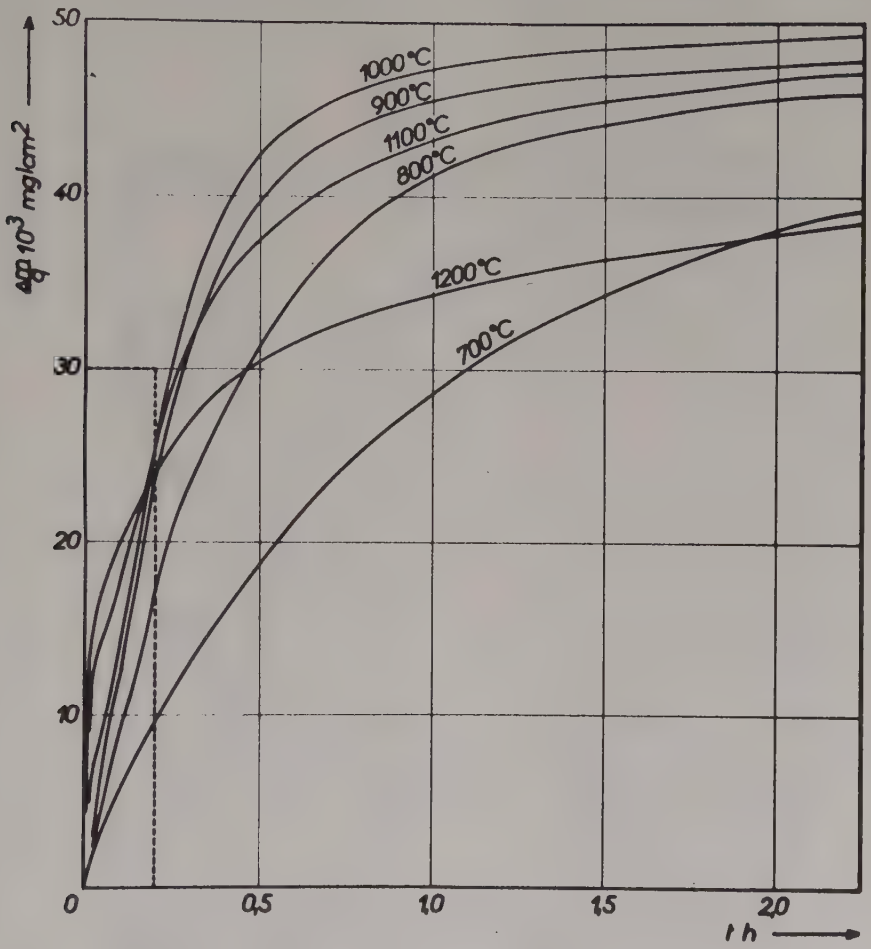


Abb. 22 Thermogravimetrische Kurven von Pulver einheitlicher Korngröße (ø 1/100 mm) bei verschiedenen Temperaturen und einem Stickstoffdruck von 200 Torr

Abbildung 22 zeigt die thermogravimetrischen Kurven, die bei verschiedenen Temperaturen und einem Stickstoffdruck von 200 Torr bei einer Einwaage von 2500 mg Urancarbidpulver erhalten worden

sind. Eine eindeutige Zuordnung dieser Kurven zum linearen Zeitgesetz ist nicht möglich. Wie aus der bei 1150°C und gleichem Stickstoffdruck erhaltenen gravimetrischen Kurve (Abbildung 23) und der dazugehörigen Auftragung nach Jander und Valensi (Abbildung 24) zu erkennen ist, nähert sich die Reaktionskurve eher dem linearen als dem parabolischen Zeitgesetz.
Diese Aussage gilt im Temperaturbereich von 800°C bis 1150°C.

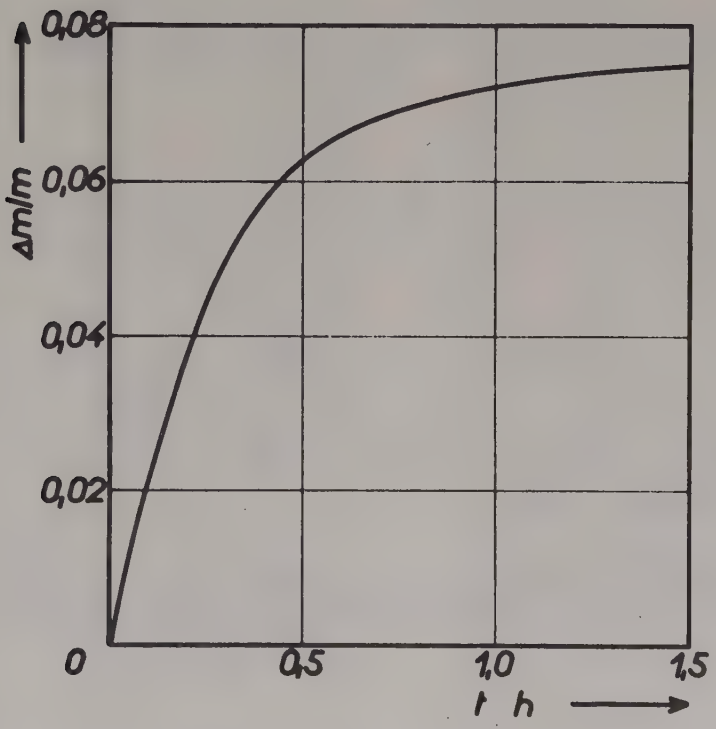


Abb. 23 Nitrierung von feinkörnigem Pulver (250 mg) bei 1150°C und einem Stickstoffdruck von 200 Torr

(Die Gewichtszunahme wird hier und im Falle des grobkörnigen Pulvers auf die Masse m des Ausgangsmaterials bezogen. Es wird die geringe Einwaage von 250 mg Pulver gewählt, um das Auftreten hoher Uebertemperaturen zu verhindern.)

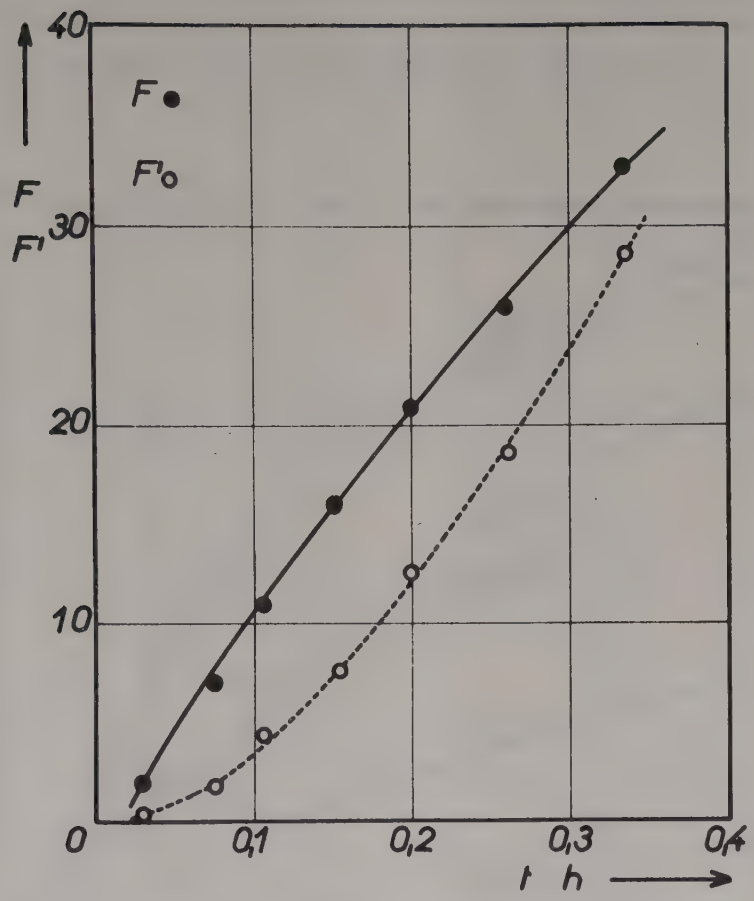


Abb. 24 Auftragung nach Jander-Valensi-Carter für die Reaktionskurve aus Abb. 23 bis zu 70% Umsatz

2. Grobkörniges Urancarbidpulver uneinheitlicher Korngröße

Die mittlere Korngröße dieses Pulvers beträgt 0,15 mm. (Es sind keine feinen Anteile vorhanden.) Infolge der Verschiedenartigkeit der Pulverteilchen in Bezug auf Größe und Form kann von einer definierten Oberfläche nicht die Rede sein. Darum ist eine Auswertung der kinstischen Kurven unter Annahme kugelförmiger Teilchen nicht angebracht. Die Versuche werden trotzdem erwähnt,

da sie einen Analogiefall zu den Versuchen von HANSON [6] darstellen. Die thermogravimetrischen Kurven, die bei der Nitrierung mit einem Stickstoffdruck von 300 Torr bei verschiedenen Temperaturen erhalten werden, sind in Abbildung 25 dargestellt.

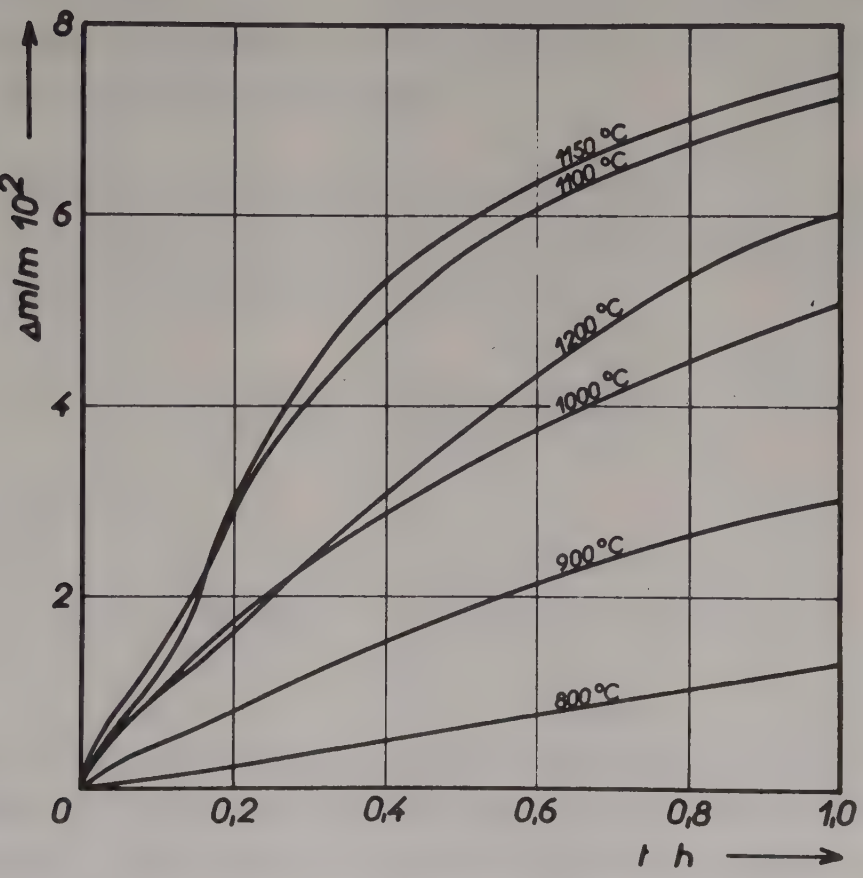


Abb. 25 Nitrierung von grobkörnigem Urancarbidpulver (250 mg) bei einem Stickstoffdruck von 300 Torr

Wenn auch die Versuche mit Pulver zur Aufklärung des Zeitgesetzes wenig dienen, so tragen sie doch, wie im weiteren noch gezeigt wird, zur Klärung des Reaktionsmechanismus und zur Untersuchung der Uebertemperatur wesentlich bei.

II. Einfluß der Temperatur auf die Nitrierungsgeschwindigkeit

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie werden anstelle der Geschwindigkeitskonstanten die aus den Tangentenanstiegen der thermogravimetrischen Kurven ermittelten Momentangeschwindigkeiten verwendet. Wie im folgenden gezeigt wird, ist dies unter bestimmten Voraussetzungen möglich.

Gegeben sei ein Zeitgesetz der Form $(\Delta m)^x = k\,t$. Setzt man in der Arrheniusgleichung anstelle der Geschwindigkeitskonstanten den Anstieg der thermogravimetrischen Kurve

$$\frac{1}{q}\,\frac{d(\Delta m)}{dt} = \frac{k}{x(\Delta m)^{x-1}}$$

ein, so erhält man

$$\log \frac{k_1/x(\Delta m)^{x-1}}{k_2/x(\Delta m)^{x-1}} = \frac{E}{2{,}3\,R}\,(1/T_1 - 1/T_2)$$

Die Bestimmung der Aktivierungsenergie auf diese Art ist möglich, wenn die Reaktionsgeschwindigkeiten bei gleichem Umsatz gemessen werden, und wenn im angegebenen Temperaturintervall nur ein Zeitgesetz herrscht.

Da die Anfangsgeschwindigkeiten oft schlecht reproduzierbar sind, werden die Reaktionsgeschwindigkeiten im Falle des massiven Urancarbids bei 5%, 10% und 20% Umsatz und im Falle der Kugeln bei 30% Umsatz zur Ermittlung der Aktivierungsenergie herangezogen.

a) Massives Urancarbid

Die Abbildungen 26 und 27 zeigen die Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Versuchsserien aus Abbildung 10 und 11 bei 10% Umsatz im Arrheniusdiagramm.

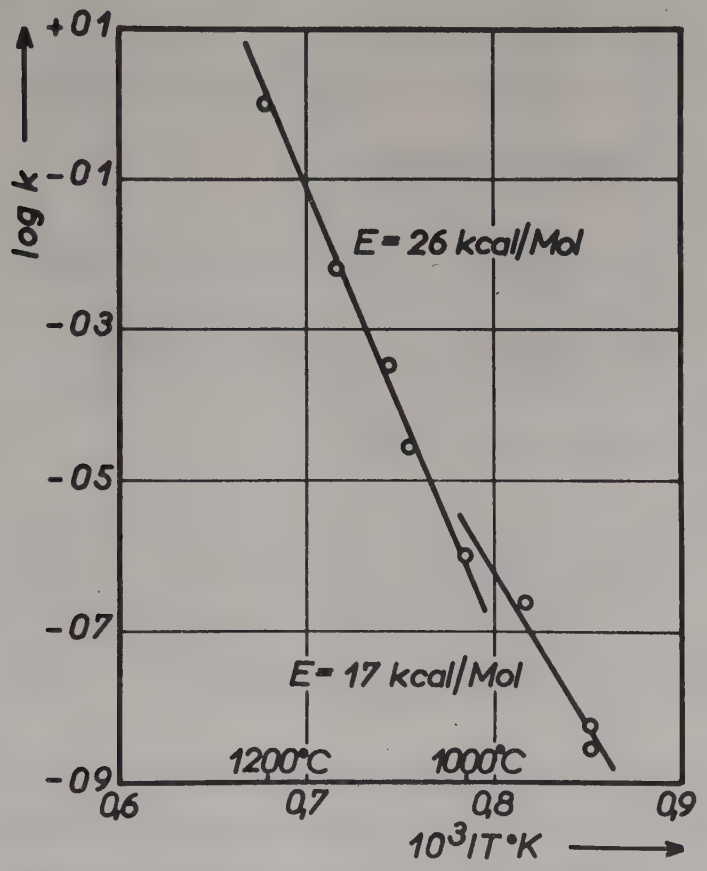
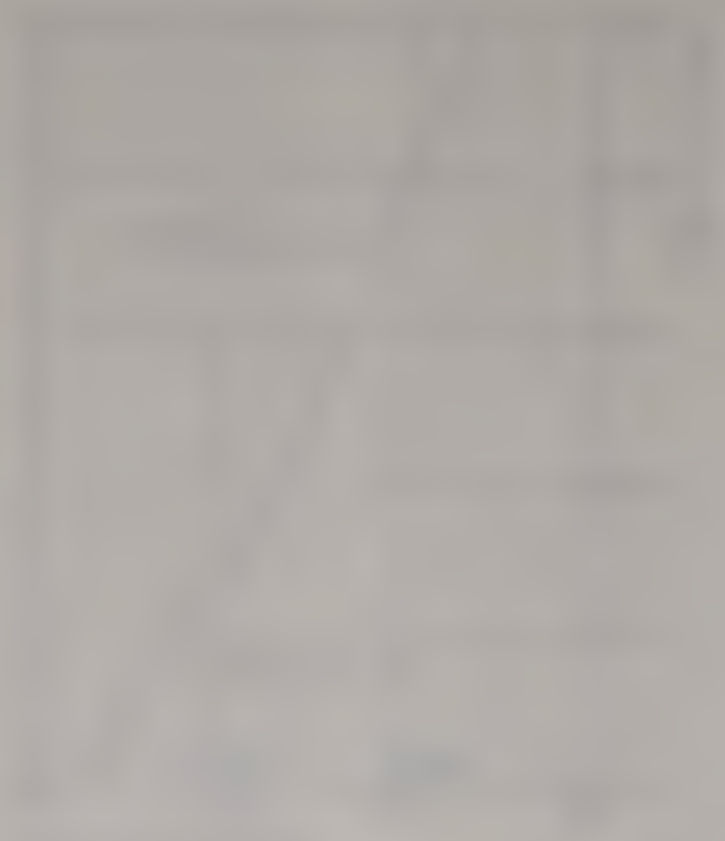


Abb. 26 Arrheniusdiagramm für die Nitrierung von massivem Urancarbid mit den aus Abb. 10 entnommenen Reaktionsgeschwindigkeiten bei 10% Umsatz

$E_{lin} = 17 \pm 2$ kcal/Mol, $E_{parab} = 26 \pm 3$ kcal/Mol

Da im betrachteten Temperaturbereich zwei verschiedene Zeitgesetze vorliegen, tritt in der Arrheniusgeraden eine Unstetigkeit auf.



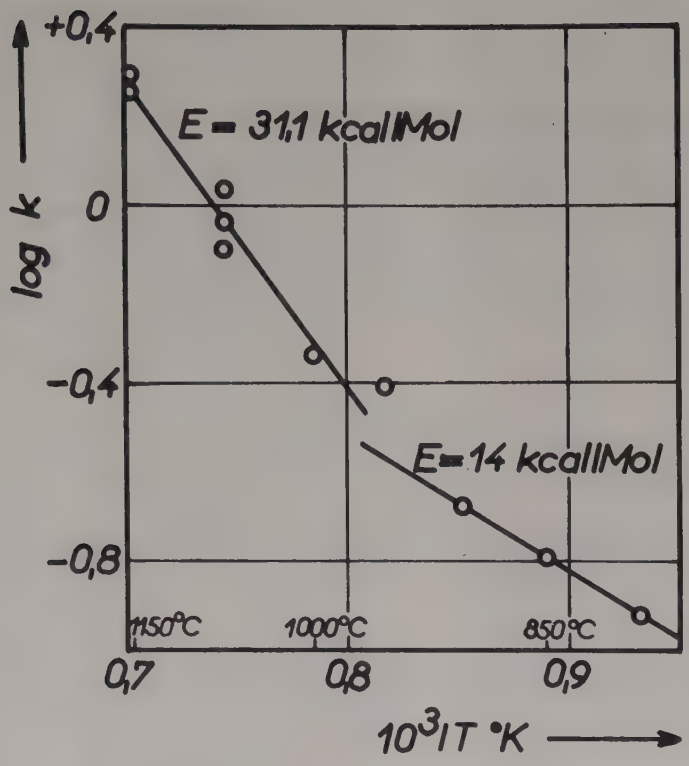


Abb. 27 Arrheniusdiagramm für die Nitrierung von massivem Urancarbid mit den aus Abb. 11 entnommenen Reaktionsgeschwindigkeiten bei 10% Umsatz

E_{lin} = 14 ± 1 kcal/Mol, E_{parab} = 31,1 ± 3 kcal/Mol

Aus den bei verschiedenen Umsätzen der Reaktion (5%, 10%, 20%) ermittelten Aktivierungsenergien, die gut miteinander übereinstimmen, folgt für die mittlere Aktivierungsenergie im Rahmen des linearen Zeitgesetzes 15 ± 3 kcal/Mol und im Rahmen des parabolischen Zeitgesetzes 30 ± 4 kcal/Mol.

Die Aktivierungsenergien für die Nitrierung von Urancarbidkugeln und Pulvern weichen teilweise erheblich von den obigen Werten für das massive Urancarbid ab. Auch untereinander stimmen sie nicht überein, wie anschließend noch gezeigt wird. Trotzdem erscheint es wichtig, auf alle erhaltenen Werte hinzuweisen.

b) Urancarbidkugeln

Da bei den Urancarbidkugeln keine unterschiedlichen Zeitgesetze festgestellt werden können, wird hier die Aktivierungsenergie über den gesamten Temperaturbereich von 750°C bis 1100°C zu 14 ± 2 kcal/Mol bestimmt (Abbildung 28). Die Reaktionsgeschwindigkeiten weichen oberhalb von 1100°C in steigendem Maße von der Arrheniusgeraden ab.

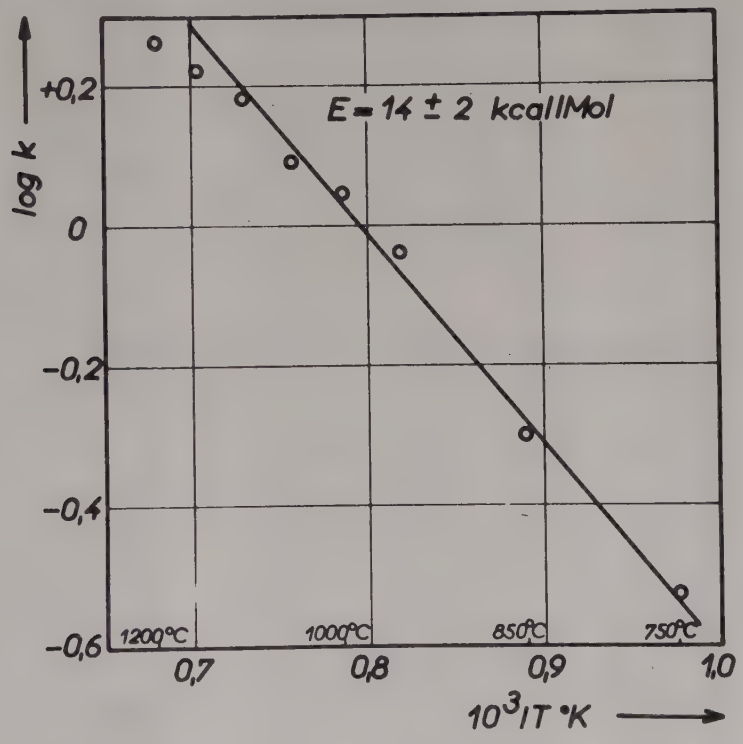


Abb. 28 Arrheniusdiagramm für die Nitrierung von 50 UC-Kugeln (ø 0,8 mm) bei einem Stickstoffdruck von 200 Torr

Ein ähnliches Verhalten zeigen Urancarbidkugeln, die längere Zeit an der Luft gelegen haben und durch den hydrolytischen Angriff der Luftfeuchtigkeit porös geworden sind. Diese Kugeln reagieren etwa hundert mal so schnell wie nicht poröse Kugeln.

Jedoch erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit bei 780°C bis 800°C einen maximalen Wert, um dann wieder schnell abzufallen. Bei 1200°C ist die Reaktionsgeschwindigkeit etwa so groß wie bei 550°C (Abbildung 29) Bei einem Stickstoffdruck von 200 Torr folgt für die Aktivierungsenergie im Temperaturbereich von von 500°C bis 780°C ein Wert von 40 kcal/Mol, bei einem Stickstoffdruck von 400 Torr, also bei größeren Reaktionsgeschwindigkeiten, liegt er bei etwa 70 kcal/Mol.

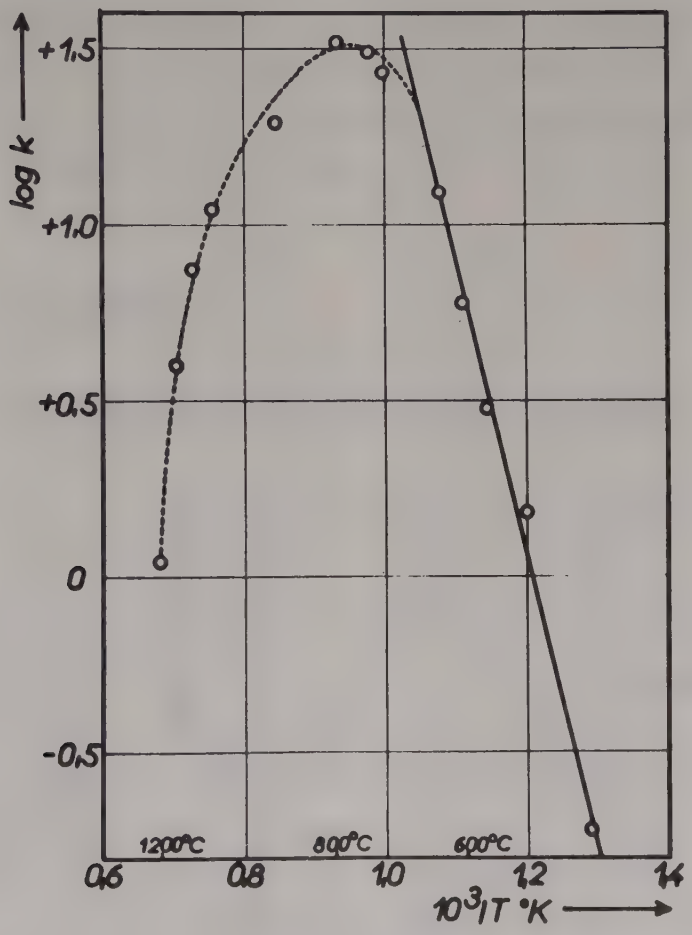
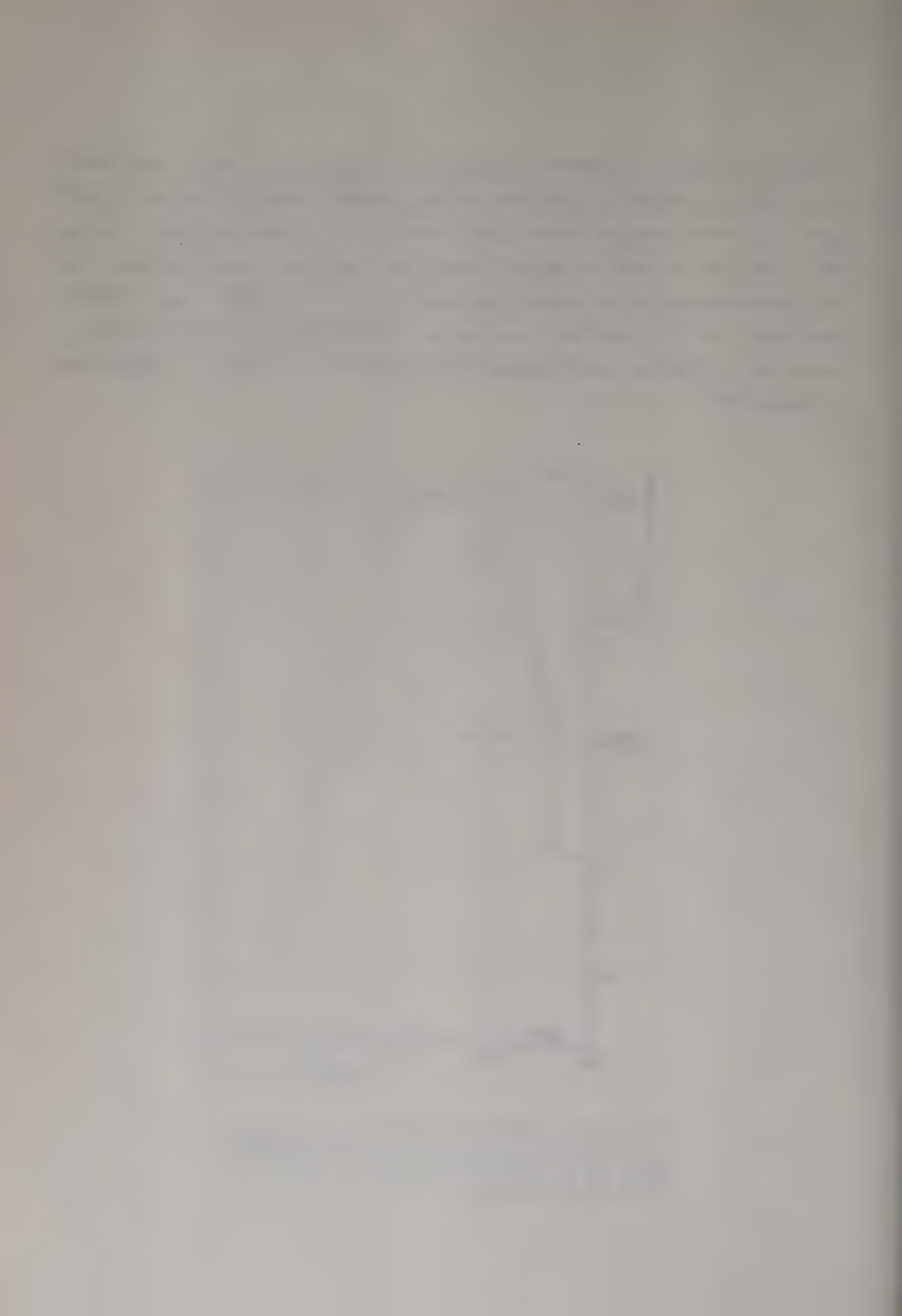


Abb. 29 Arrheniusdiagramm für die Nitrierung von 50 porösen Urancarbidkugeln (ø 0,8 mm) bei einem Stickstoffdruck von 200 Torr



Hier scheint es sich um das gleiche Material zu handeln, wie Hanson es für seine Untersuchung verwendet hat, und welches von MURBACH [41] als "reaktives" Urancarbid bezeichnet wird. Hanson stellt fest, daß die wahren Oberflächen seiner Pulver sehr viel größer sind als die geometrisch aus der Korngröße ermittelten. Murbach findet, daß altes Urancarbid eine größere Reaktivität besitzt als frisch geschmolzenes. Für diese erhöhte Reaktivität werden verschiedene Hypothesen [42] angegeben. In Wirklichkeit dürfte die größere spezifische Oberfläche des porösen Urancarbids hierfür verantwortlich sein. Aus den viel größeren Reaktionsgeschwindigkeiten erklären sich die auftretenden Uebertemperaturen, die die Form der kinetischen Kurven und den scheinbaren Wert der Aktivierungsenergie beeinflussen.

c) Urancarbidpulver

1. Urancarbidpulver einheitlicher Korngröße (0,01 mm)

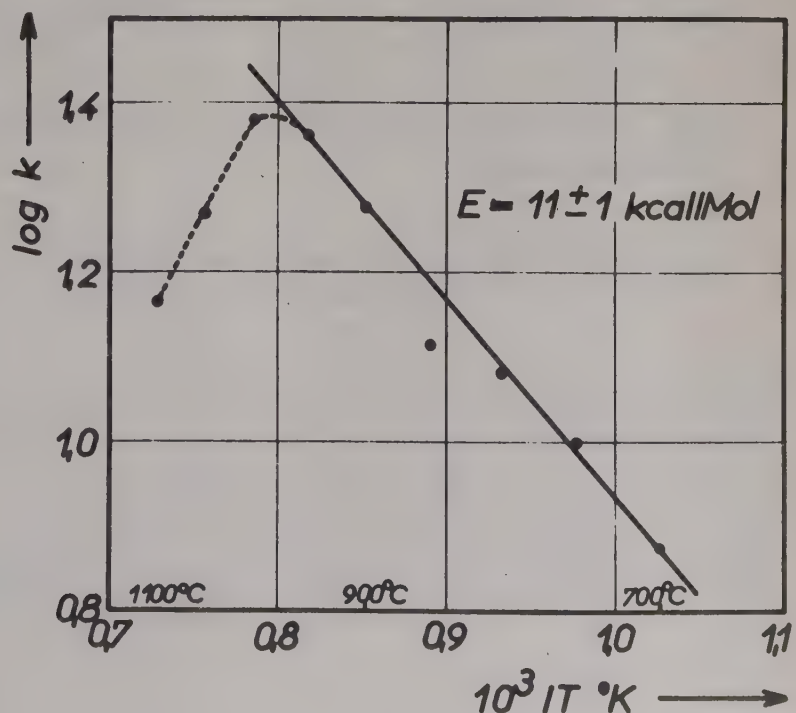


Abb. 30
Arrheniusdiagramm für die Nitrierung von UC-Pulver einheitlicher Korngröße mit den Reaktionsgeschwindigkeiten bei 30-40% Umsatz aus Abb. 22

Hier sieht man ein ähnliches Verhalten wie bei den porösen Kugeln, nämlich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur einen maximalen Wert erreicht, der diesmal bei 1000°C liegt. Im Temperaturbereich von 700°C bis 1000°C läßt sich die Aktivierungsenergie zu 11 $\pm$ 1 kcal/Mol bestimmen (Abbildung 22 und 30).

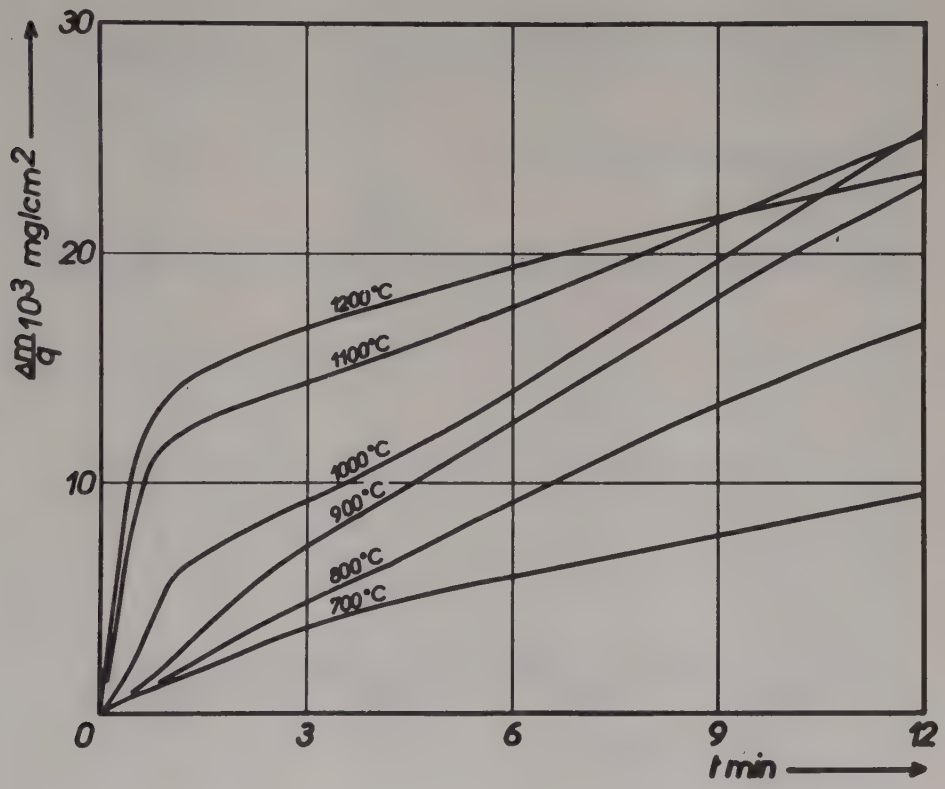


Abb. 31 Reaktionsbeginn bei Urancarbidpulver einheitlicher Korngröße (Ausschnitt aus Abb. 22)

Bei einer genauen Betrachtung des Reaktionsbeginns sieht man, daß die Aussage bezüglich des Maximums der Reaktionsgeschwindigkeit für die erste Minute der Reaktion nicht gültig ist (Abbildung 31). Die Auftragung dieser Reaktionsgeschwindigkeiten im Arrheniusdiagramm ergibt eine formale Aktivierungsenergie von 16 bis 18 kcal/Mol.

2. Urancarbidpulver uneinheitlicher Korngröße (0,1-0,2mm)

Die in Abbildung 25 dargestellte Kurvenschar zeigt auch bei diesem Urancarbidpulver ein Maximum in der Reaktionsgeschwindigkeit, welches bei 1100 bis 1150°C liegt. Im Temperaturbereich von 800 bis 1100°C ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 23 ± 2 kcal/Mol (Abbildung 32).

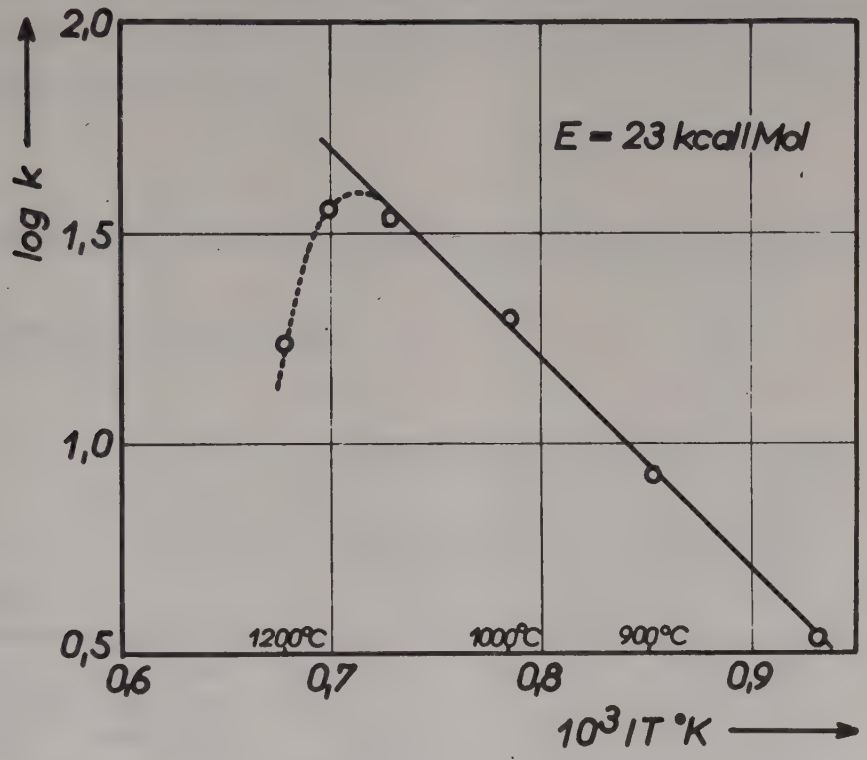


Abb. 32 Arrheniusdiagramm für die Nitrierung von Urancarbidpulver uneinheitlicher Korngröße mit den Reaktionsgeschwindigkeiten aus Abb. 25

Wie sich gezeigt hat, sind die erhaltenen Werte für die Aktivierungsenergie sehr unterschiedlich. Eine solche Unsicherheit in der Aktivierungsenergie deutet oft auf die Ueberlappung verschiedener Reaktionsmechanismen hin.

Kugeln und Pulver sind infolge ihrer etwas wechselnden Zusammensetzung und ihrer schlecht definierten Oberfläche für kinetische Untersuchungen weniger gut geeignet. Außerdem wird die Kinetik der Pulverreaktionen unter anderem durch das Auftreten erheblicher Uebertemperaturen kompliziert.

Wahrscheinlich kommen die Werte, die mit massivem Urancarbid erhalten werden, der wirklichen Größe der Aktivierungsenergie am nächsten, denn massives Urancarbid stellt das am besten definierte Ausgangsmaterial dar.

III. Einfluß des Druckes auf die Nitrierungsgeschwindigkeit

a) Massives Urancarbid

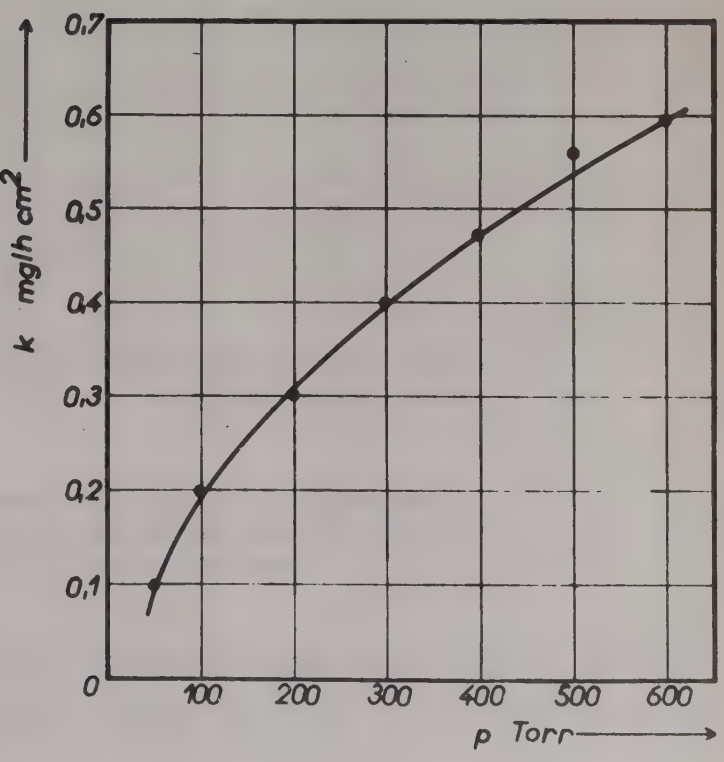


Abb. 33
Reaktionsgeschwindigkeiten von massivem UC bei 1000°C und 5% Umsatz in Abhängigkeit vom Druck

Der Einfluß des Stickstoffdruckes bei der Nitrierung von massivem Urancarbid wird im Druckbereich von 50 bis 600 Torr bei einer Temperatur von 1000°C untersucht. Abbildung 33 zeigt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck. Wie die Auftragung der bei 5% Umsatz ermittelten Geschwindigkeitswerte gegen die Quadratwurzel des Druckes zeigt, wächst die Reaktionsgeschwindigkeit linear mit der Wurzel aus dem Stickstoffdruck (Abbildung 34). Die Gerade schneidet die Abszisse bei einem Druck von 10 bis 13 Torr. Das bedeutet, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei diesem Druck gleich null ist. Diese Aussage könnte im Zusammenhang

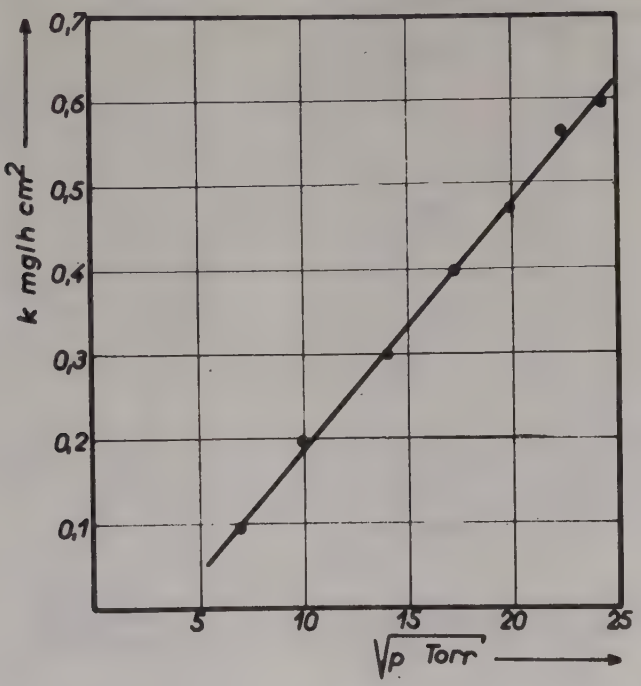


Abb. 34 Reaktionsgeschwindigkeiten aus Abb. 33 in Funktion der Quadratwurzel des Stickstoffdruckes

mit dem Zersetzungsdruck des Uransesquinitrids im System U_2N_3/UC bei 5% Umsatz gesehen werden. Diese Tatsache ist allerdings kaum

verbindlich, denn im Bereich der tiefen Drucke kann eine andere Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Druck bestehen.

b) Urancarbidkugeln

Die Druckabhängigkeit wird mit nicht porösen Kugeln bei 900°C im Druckbereich von 25 bis 500 Torr untersucht. Abbildung 35 zeigt die Schar der Isothermen bei verschiedenen Stickstoffdrucken.

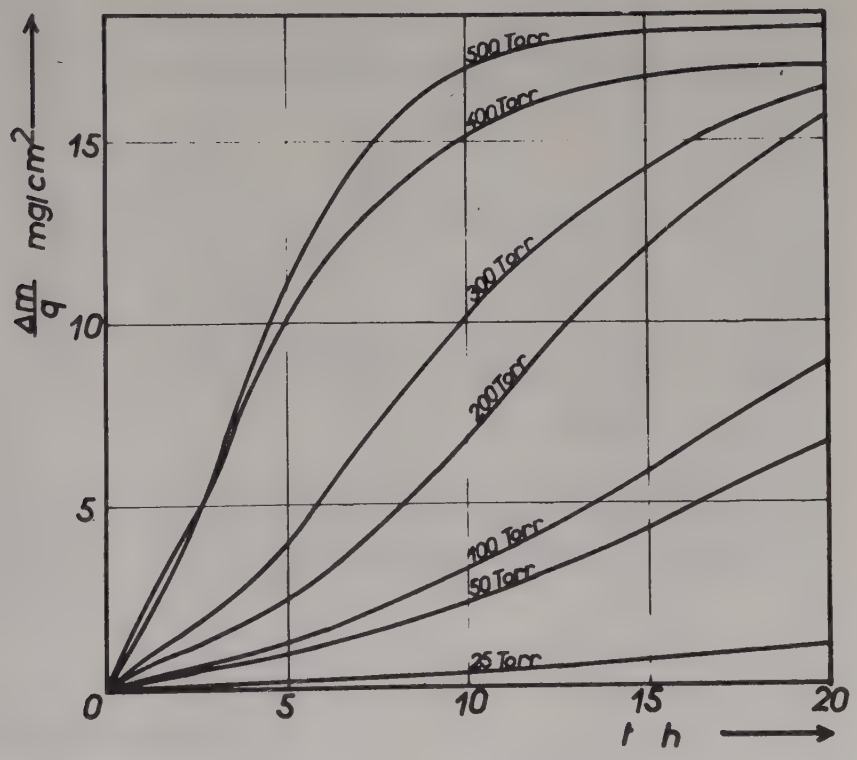


Abb. 35 Nitrierung von je 50 UC-Kugeln (ø 0,8mm) bei 900°C und verschiedenen Stickstoffdrucken

Man sieht deutlich den Einfluß des Druckes auf die Kurvenform, wie es auf Seite 42 bereits erwähnt worden ist. Zur Bestimmung der Druckabhängigkeit werden die Nitrierungsgeschwindigkeiten nach einem Drittel des Umsatzes aus dem Anstieg der Masse-Zeitkurven

ermittelt. Die Auftragung dieser Werte gegen die Quadratwurzel aus dem Druck läßt darauf schließen, daß die Nitrierungsgeschwindigkeit wie im vorigen Fall mit der Quadratwurzel des Stickstoffdruckes steigt (Abbildung 36).

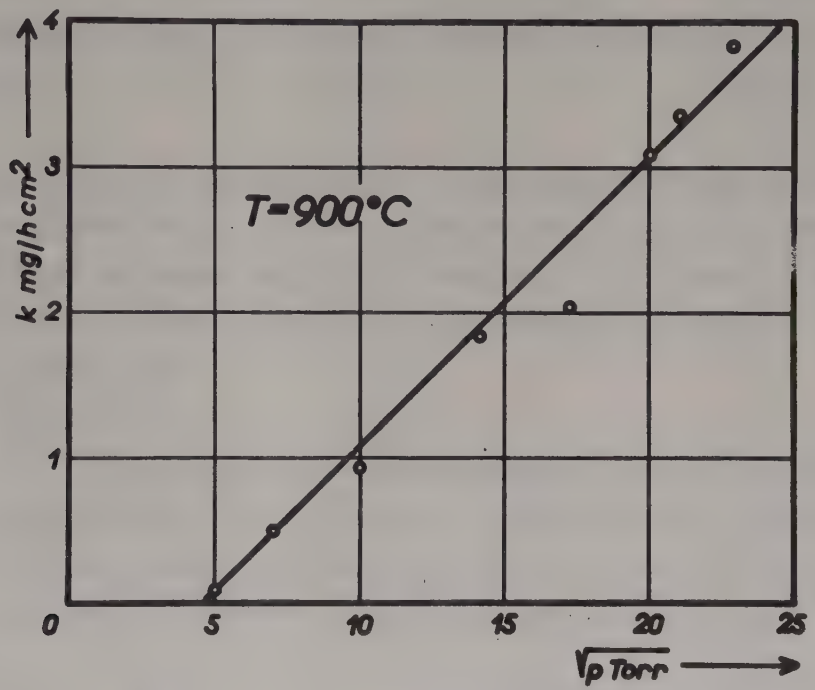


Abb. 36 Nitrierungsgeschwindigkeiten von UC-Kugeln aus Abb. 35 bei 1/3 Umsatz in Abhängigkeit von der Quadratwurzel des Stickstoffdruckes bei 900°C

c) Urancarbidpulver

Bei Pulvern läßt sich über die Druckabhängigkeit keine genaue Aussage machen. Bei 1000°C scheint eine lineare Abhängigkeit der Nitrierungsgeschwindigkeit vom Stickstoffdruck vorzuliegen. Da bei verschiedenen Drucken ganz verschiedene Uebertemperaturen auftreten, hat diese Aussage keinerlei Bedeutung.

IV. Einfluß der Stöchiometrie des Uranmonocarbids auf die Reaktionsgeschwindigkeit

HANSON [6] berichtet, daß an Kohlenstoff überstöchiometrisches Urancarbid mit Stickstoff schneller reagiert als stöchiometrisches.

Vergleichende Versuche mit Urancarbidsorten verschiedenen Kohlenstoffgehalts ergeben, daß das unterschiedliche Verhalten des überstöchiometrischen Carbids innerhalb der Abweichungen liegt, wie sie schon verschiedene Urancarbidsorten gleichen Kohlenstoffgehaltes aufweisen.

Die bei 1000°C und einem Stickstoffdruck von 300 Torr erhaltenen thermogravimetrischen Kurven verlaufen bei Urancarbid mit 7% Kohlenstoff, also ungefähr 45% UC_2, mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie bei stöchiometrischem Uranmonocarbid.

Das überstöchiometrische Urancarbid ist gegen den hydrolytischen Angriff der feuchten Luft besonders empfindlich und daher oft poröser als das stöchiometrische Uranmonocarbid. Auf diese Oberflächenvergrößerung ist die scheinbar größere Nitrierungsgeschwindigkeit zurückzuführen, die oft bei überstöchiometrischem Uranmonocarbid beobachtet wird.

Da der Kohlenstoffgehalt des Carbids keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, scheint die Reaktion an der Phasengrenze UC/U_2N_3 nicht geschwindigkeitsbestimmend zu sein.

H. Beeinflussung der Nitrierungsreaktion durch oxidierende Vorbehandlung des Urancarbids

I. Einfluß der thermischen Vorbehandlung bei verschiedenen Bedingungen auf das Reaktionsverhalten von Urancarbid

Hält man Urancarbidkugeln mehrere Stunden vor Versuchsbeginn im Vakuum von 10^{-5} Torr auf Reaktionstemperatur, so beobachtet man, daß die anschließende Nitrierungsreaktion schneller einsetzt und auch schneller verläuft.

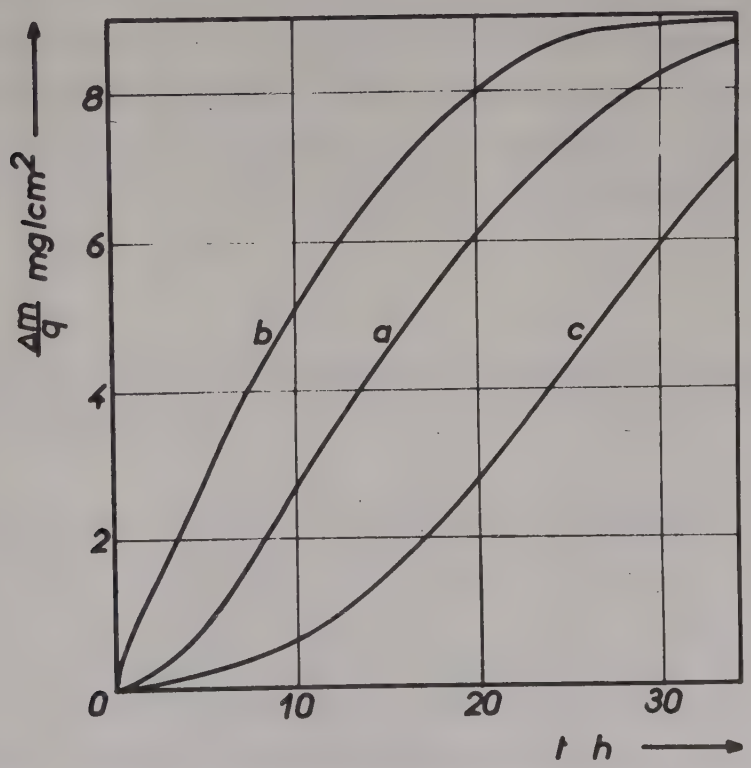


Abb. 37 Nitrierung von je 100 UC-Kugeln (ø 0,5 mm) bei 1000°C und einem Stickstoffdruck von 300 Torr
a) ohne Vorbehandlung
b) nach oxidierender Vorbehandlung
c) nach reduzierender Vorbehandlung im Hochfrequenzofen

Umgekehrt verursacht die thermische Vorbehandlung der Probe unter gereinigtem Argon in einem Hochfrequenzofen (1500° C) mit Graphitsuszeptor eine starke Verzögerung des Reaktionsbeginns. (An sich spielt die Temperatur keine Rolle.) (Abbildung 37)

Im ersten Fall läßt die Röntgenstrukturanalyse nach der thermischen Vorbehandlung eine dünne Schicht von Urandioxid erkennen. Die Kugeln haben ihren metallischen Glanz verloren. Im zweiten Fall ist der metallische Glanz der Kugeln nach der Behandlung stärker. Der Kohlenstoff des Graphitsuszeptors, der in geringen Mengen verdampft, reduziert nicht nur eventuell vorhandenes Urandioxid, sondern kohlt auch einen Teil des Urancarbids an der Oberfläche zum Dicarbid auf, wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt.

Es scheint demnach, daß das bei hoher Temperatur auf der Urancarbidoberfläche gebildete Oxid eine Beschleunigung der Nitrierungsreaktion verursacht. (Eine Voroxidation bei Zimmertemperatur zum Beispiel durch Anätzen mit Salpetersäure hat keinen beschleunigenden Einfluß auf die Reaktion von Urancarbid mit Stickstoff.)

II. Reaktionsverhalten von massivem Urancarbid nach kontrollierter Voroxidation

Massive Urancarbidproben definierter Oberfläche werden vor der Reaktion mit Stickstoff bei Versuchstemperatur verschieden stark oxidiert. Die Oxidation wird bei Sauerstoffdrucken zwischen 25 und 50 Torr durchgeführt und mit der Thermowaage kontrolliert. Der Abbruch der Oxidation erfolgt durch Evakuieren der Apparatur. Die Dicke der erzeugten Oxidschicht wird sowohl berechnet als auch mikroskopisch gemessen und beträgt 0,05 bis 0,1 mm.

Zu Beginn der Reaktion ist die Nitrierungsgeschwindigkeit bei der voroxidierten Probe etwa 100 mal höher als bei der nicht vorbehandelten Probe. Sie verlangsamt sich im Laufe von fünf Stunden rasch, um sich nach zehn bis zwanzig Stunden dem Geschwindigkeitswert der nicht vorbehandelten Probe zu nähern, wie die fast parallelen Kurvenäste erkennen lassen (Abbildung 38). Das Ausmaß der Oxidation beeinflußt den Verlauf der Nitrierung bis zu einem Umsatz von 10% bis 15%.

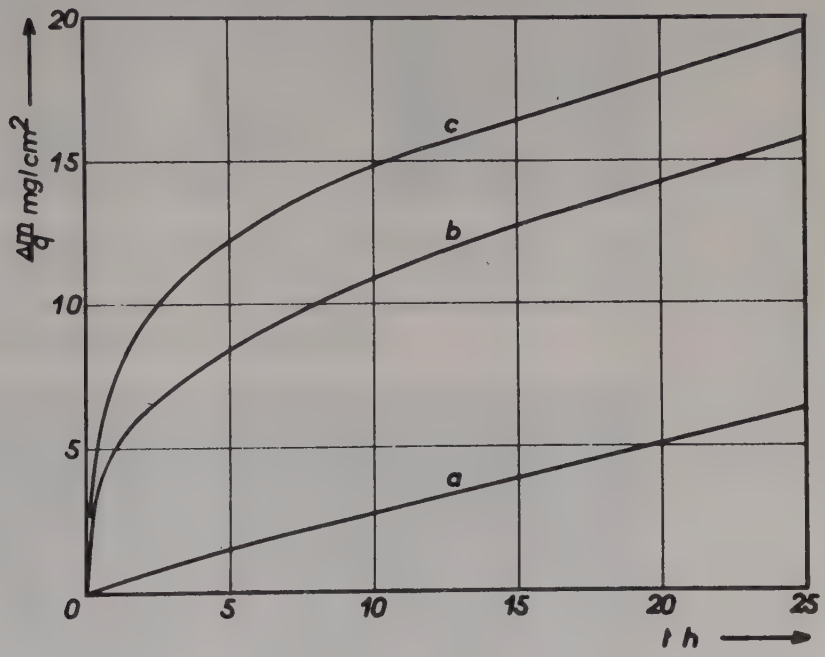


Abb. 38 Nitrierung von massivem Urancarbid bei 1000°C und einem Stickstoffdruck von 200 Torr
a) unvorbehandelte Probe
b) Probe mit einer Oxidschicht von 0,05 mm
c) Probe mit einer Oxidschicht von 0,07 mm

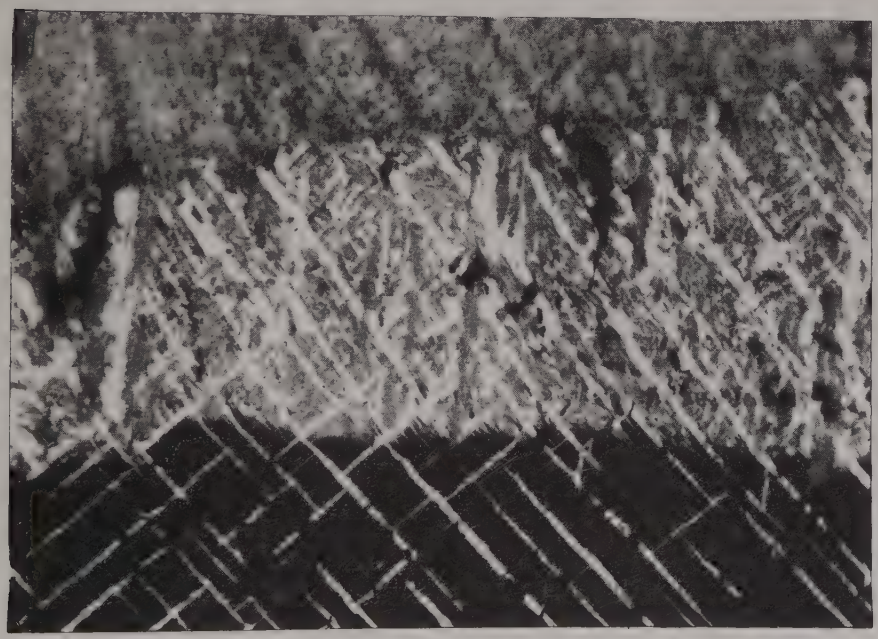
Die Abbildungen 39 und 40 zeigen das Schliffbild einer nitrierten Urancarbidprobe nach vorausgegangener Oxidation. Auf das Urancarbid (untere Schicht), welches in der Nähe der Reaktionsfront rissig und porös ist, folgt die insgesamt rissige Oxid-

U_2N_3 (UO_2)

UO_2 + UC_2

UC (UC_2)

Abb. 39 Schliffbild einer UC-Probe nach 20% -iger Nitrierung (1000°C, pN_2 =200 Torr) mit einer vor der Nitrierung aufgezogenen Oxidschicht von etwa o,1 mm Dicke (Vergrößerung etwa 70-fach)



U_2N_3 (UO_2)

UO_2 + UC_2

UC (UC_2)

Abb. 40 Schliffbild der gleichen Urancarbidprobe bei etwa 700-facher Vergrößerung

schicht. Darüber liegt die ziemlich kompakte Sesquinitridschicht. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt in der Deckschicht neben Nitrid auch geringe Mengen Oxid und in der darunterliegenden Oxidschicht Urandicarbid und Uransesquinitrid.

Diese Versuche liefern den wichtigsten Beweis dafür, daß bei der Nitrierung von Urancarbid auf keinen Fall die Reaktion an der Phasengrenze UC/U_2N_3 geschwindigkeitsbestimmend ist. Hierauf wird bei der Interpretation der Versuchsergebnisse noch näher eingegangen.

K. Uebertemperatur

Die bei einer exothermen Reaktion freiwerdende Wärme kann eine Temperaturerhöhung des reagierenden Materials zur Folge haben, wenn sie nicht in gleichem Maße abgeführt wird. Eine solche Temperaturerhöhung wird als Uebertemperatur bezeichnet. Sie wird von verschiedenen Autoren erwähnt [40) 43) 44) 45)]. Eingehend behandelt wird die Uebertemperatur erstmals von SCHMAHL, BAUMANN und SCHENCK [46) 47)].

Eine solche Uebertemperatur hat für den Ablauf einer Kinetik in den ersten Minuten die Bedeutung, daß eine Geradlinigkeit im Rahmen eines Zundergesetzes erheblich gestört ist und zur Annahme falscher Zeitgesetze verleitet.

Im vorliegenden Falle sind die Uebertemperaturen von außerordentlicher Bedeutung für die Kinetik der Pulvernitrierung. Bei Versuchen mit Urancarbidpulver zeigt das neben dem Reaktionstiegel befindliche Thermoelement bei Versuchen oberhalb von 1100°C zu Reaktionsbeginn eine Temperaturerhöhung von 5° bis 10°. Diese so gemessene Temperaturerhöhung läßt kaum vermuten, daß die wahren Temperaturunterschiede zehn bis zwanzig mal größer sind.

I. Messung der Uebertemperatur

a) Methode

Die einfachste Methode zur annähernden Ermittlung der Uebertemperatur besteht darin, daß man das nicht umhüllte Thermoelement aus Pt/Pt-10%Rh in das betreffende Material einbettet. Bei

feinkörnigen Pulvern läßt sich auf diese Weise leicht ein intimer Kontakt mit dem Thermoelement herstellen. Eine gleichzeitige thermogravimetrische Aufzeichnung ist hierbei nicht möglich. Um den Verlauf der Uebertemperatur und die Gewichtsänderungen der Probe nebeneinander zu verfolgen, wird ein Thermoelement im direkten Strahlungsbereich der Probe, das heißt zwei bis drei Millimeter oberhalb des Pulverbetts, befestigt.

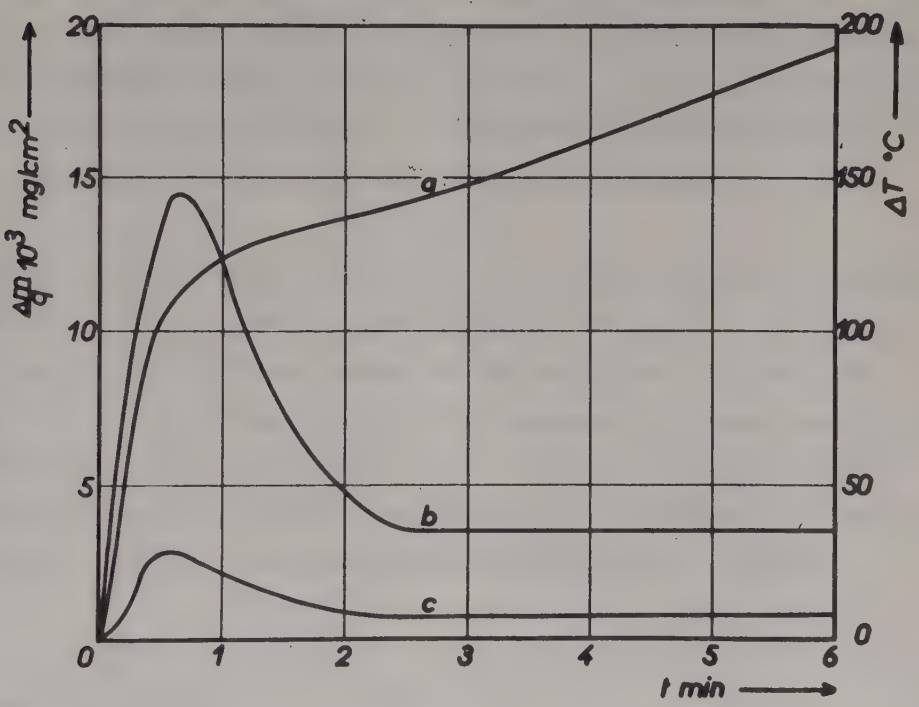
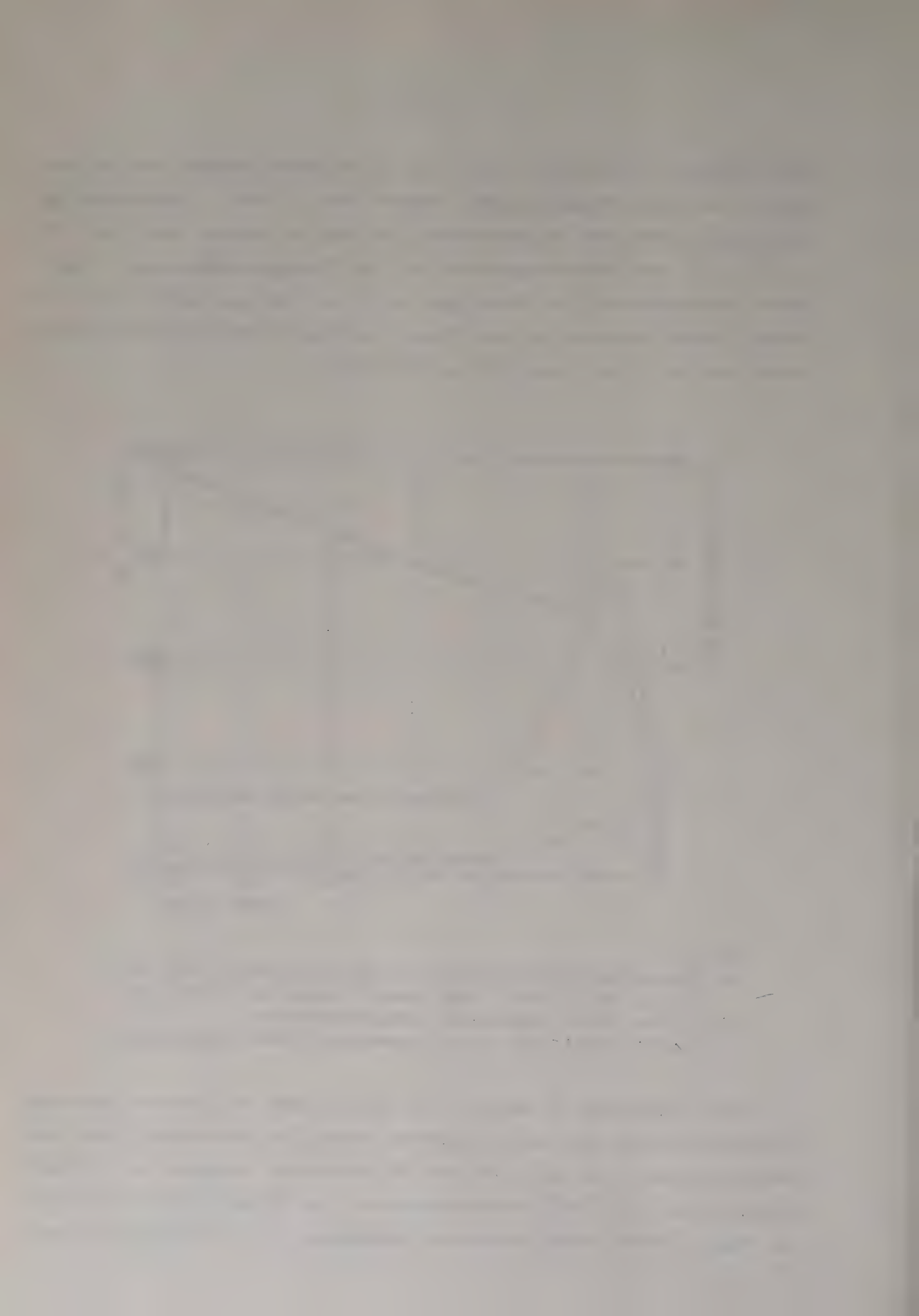


Abb. 41
a) Thermogravimetrische Kurve der Nitrierung von UC-pulver bei 1100°C und einem Druck von 200 Torr
b) In der Probe gemessene Uebertemperatur
c) 2 mm oberhalb der Probe gemessene Uebertemperatur

Wie Abbildung 41 zeigt, sind die in zwei Millimeter Abstand gleichzeitig mit der Gewichtsaufzeichnung registrierten Uebertemperaturen sehr viel kleiner als die in einem besonderen Versuch durch Eintauchen des Thermoelements in die Probe ermittelten Werte. Aus mehreren vergleichenden Messungen in und oberhalb der



Probe folgt, daß die außerhalb der Probe gemessenen Uebertemperaturen mindestens um den Faktor fünf kleiner sind, als die in der Probe gemessenen Uebertemperaturen. Dies gilt für einen Temperaturbereich von 900°C bis 1100°C bei Uebertemperaturen von 80° bis 150°.

Für Reaktionen, bei denen die Probentemperatur nicht unmittelbar gemessen werden kann oder eine direkte Messung mit Schwierigkeiten verbunden ist, wie zum Beispiel beim massiven Urancarbid, können auf Grund dieser vergleichenden Messungen Rückschlüsse auf die Größenordnung der innerhalb der Probe herrschenden Uebertemperaturen gezogen werden. Voraussetzung sind natürlich etwa gleiche Reaktionsbedingungen und Uebertemperaturen.

Sowohl die innerhalb als auch die über der Probe gemessenen Uebertemperaturen zeigen in Abhängigkeit der Zeit den gleichen Kurvenverlauf. Sie unterscheiden sich lediglich in der Höhe des Maximums. Da die innerhalb der Probe gemessenen Uebertemperaturen der Wirklichkeit am nächsten kommen, werden im folgenden die während der Reaktion stattfindenden Gewichtsänderungen und der Uebertemperaturverlauf bei Urancarbidpulver getrennt verfolgt.

b) Meßergebnisse

Abbildung 40 zeigt die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen thermogravimetrischen Kurven und den dazugehörigen Uebertemperaturverlauf. Wie man sieht, durchlaufen die Uebertemperaturen ein Maximum, dessen Höhe und Lage von der Reaktionstemperatur abhängt. Die Maximalwerte der Uebertemperaturen, die bei der Nitrierung von feinkörnigem Urancarbidpulver bei verschiedenen Reaktionstemperaturen erhalten werden, sind in folgender Tabelle aufgeführt.

Reaktions-temperatur	Uebertem-peratur
700°C	10-25°
800°C	30-50°
900°C	75-90°
1000°C	100-110°
1100°C	140-150°
1200°C	170-190°

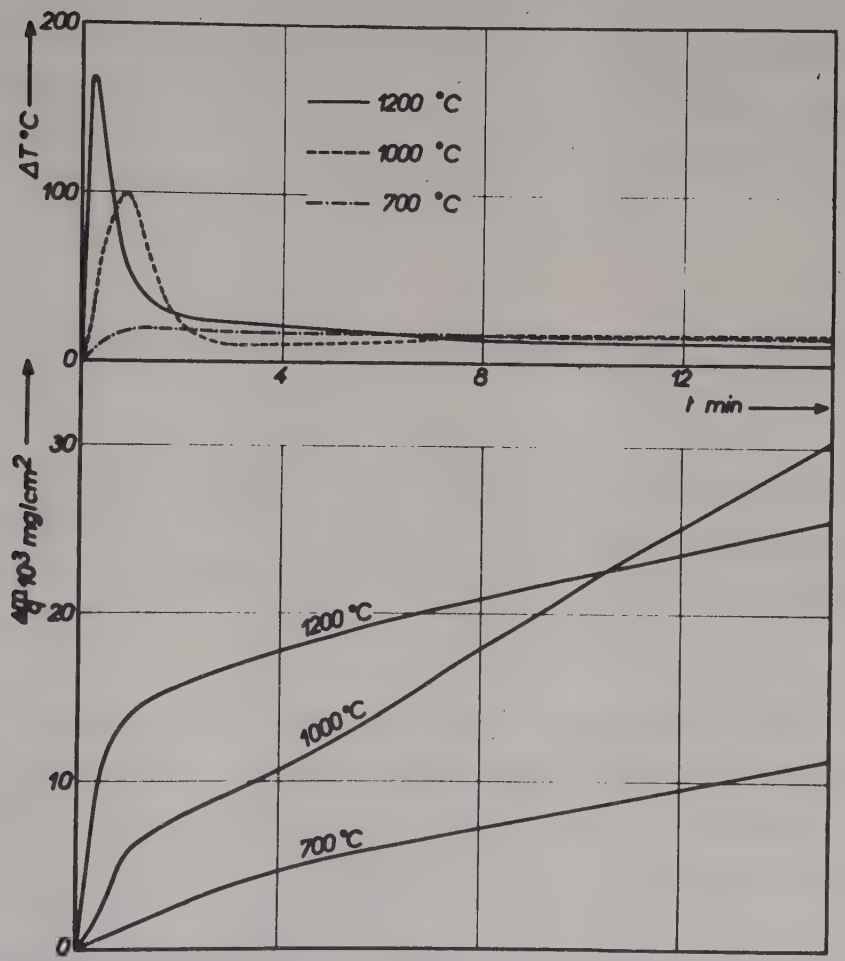


Abb. 42 Verlauf der thermogravimetrischen Kurven und der Uebertemperaturen bei der Nitrierung von UC-Pulver (ø 0,01mm) bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und einem Stickstoffdruck von 200 Torr

Die obigen Werte sind ebenso wie die thermogravimetrischen Kurven beim Einsatz von 2,5 g Urancarbidpulver erhalten worden. Die gemessenen Uebertemperaturen sind von der eingesetzten Pulvermenge abhängig. Einerseits ist bei großen Pulvermengen die reagierende Oberfläche groß, die abstrahlende Oberfläche jedoch relativ klein. Andererseits ist der bei geringen Pulvermengen ermittelte Wert der Uebertemperatur unzuverlässig, weil das Thermoelement nicht weit genug in die Probe eintaucht und relativ viel Wärme abführt.

Bei einem Probengewicht von 2,5 g und einem Drahtdurchmesser des verwendeten Thermoelements von o,3 mm dürfte der Einfluß der Wärmeabfuhr über das Thermoelement gegenüber den Ungenauigkeiten in der Messung zu vernachlässigen sein. Die nicht genau definierte Lage des Thermoelements im Pulverbett scheint die größte Unsicherheit in der Messung zu verursachen.

II. Zusammenhang zwischen Uebertemperatur und Reaktionsgeschwindigkeit

Aus Abbildung 42 erkennt man, daß zwischen dem Verlauf der Uebertemperatur und dem Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit ein enger Zusammenhang besteht, der in Abbildung 43 noch deutlicher gezeigt wird.

Der Verlauf der Ableitung der Masse-Zeitkurve, also der Reaktionsgeschwindigkeit, in Funktion der Zeit entspricht dem Verlauf der Uebertemperatur-Zeitkurve. Das steile Maximum erklärt sich aus dem speziellen Fall dieses Urancarbidpulvers, dessen Nitrierungsgeschwindigkeit oberhalb von 1000°C abnimmt. Die starke Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit ist durch das Ansteigen der Temperatur oberhalb von 1000°C bedingt und bewirkt damit ein schnelles Fallen der Uebertemperatur. Dieses Fallen der Reaktionstemperatur

verursacht wieder ein Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit und damit auch der Temperatur. Dadurch erklärt sich das Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit und der Uebertemperatur nach etwa drei Minuten und das nachfolgende Maximum (Einschwingvorgang). Die Geschwindigkeitskurve läuft zeitlich etwas vor der Uebertemperatur-Zeitkurve, was auf die Trägheit der Anzeige zurückgeführt werden kann.

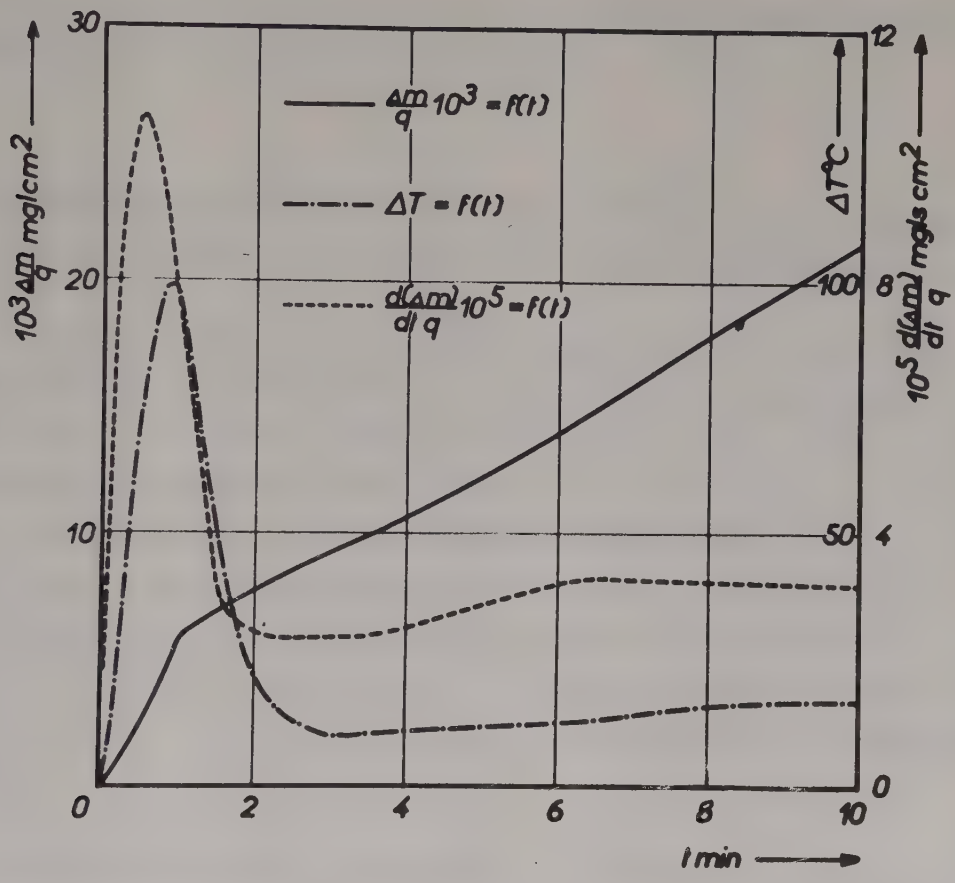


Abb. 43 Nitrierung von Urancarbidpulver bei 1000°C und einem Stickstoffdruck von 200 Torr

Thermogravimetrische Kurve (————·—)
Ableitung der Masse-Zeitkurve nach der Zeit (— — — —)
Zeitlicher Verlauf der Uebertemperatur (·····)

(Man beachte die drei Ordinatenmaßstäbe)

Hiernach müßte es möglich sein, für exotherme Reaktionen aus dem zeitlichen Verlauf der Uebertemperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu schließen. Durch Integration der Uebertemperatur-Zeitkurve erhält man den Verlauf der Umsatz-Zeitkurve. Dies kann für Reaktionen, die mit den üblichen Methoden schwer erfaßbar sind, von Interesse sein.

Hier liegt eine Analogie zu dem besonders von F. BECKER [48] studierten Gebiet der Thermokinetik vor.

III. Abschätzung der Uebertemperatur und allgemeine Aussage über die Möglichkeit des Auftretens von Uebertemperaturen

Für ein kleines Zeitintervall läßt sich aus der Reaktionsgeschwindigkeit die entstehende Wärmemenge und damit eine obere Grenze für die Uebertemperatur abschätzen. Die von der Probe an die Umgebung abgegebene Wärme wird dabei vernachlässigt (adiabatische Verhältnisse). Die Reaktionsgeschwindigkeit und die Probenoberfläche werden als konstant betrachtet. Eine Abschätzung der Uebertemperatur ist in diesem Falle auch bei Vorliegen eines parabolischen Zeitgesetzes möglich. In erster Annäherung wird die Reaktionsgeschwindigkeit als von der Probenerwärmung unabhängig angesehen.

Betrachtet man bei einer Probe der Masse m_0 und der Oberfläche q den auf den Umsatz n bezogenen Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit dn/dt (vgl. Seite 24), und bezeichnet man ferner die auf ein Gramm Ausgangssubstanz bezogene Reaktionswärme mit Q_0, so ergibt sich für die Wärmeentwicklung dQ bei einer Umsatzänderung dn

$$dQ = Q_0 \, m_0 \, dn \qquad (1)$$

Ist c_p die spezifische Wärme der Ausgangssubstanz, dann ergibt sich für die Probenerwärmung während der Reaktion

$$(2) \qquad dT = (Q_0 / c_p)\, dn$$

Unter Vernachlässigung der Oberflächenänderung kann man schreiben

$$dn/dt = k_0\, q$$

Es ergibt sich für die Geschwindigkeit der Probenerwärmung

$$(3) \qquad \frac{dT}{dt} = \frac{Q_0\, k_0\, q}{c_p} = \frac{Q_0\, k\, q}{c_p\, \Delta m_\infty}$$

In diesem Ausruck ist Δm_∞ proportional m_0. Man erkennt, daß dT/dt im wesentlichen von der Reaktionsgeschwindigkeit k und der spezifischen Oberfläche q/m_0 der Probe abhängt. In der folgenden Tabelle sind die aus den Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Urancarbidmaterialien ermittelten dT/dt-Werte aufgeführt und der gemessenen maximalen Uebertemperatur gegenübergestellt:

Material	Reaktions-temperatur	dT/dt °/s	exp. Ueber-temperatur
MASSIVES UC	1100°C	0,17	-
grobes UC-Pulver	1100°C	2	-
feines UC-Pulver	1000°C	5	100-110°
poröse UC-Kugeln	800°C	7,5	-

Aus dem Vergleich der gemessenen Uebertemperaturen mit den berechneten dT/dt-Werten kann man schließen, daß Uebertemperaturen zu erwarten sind, wenn dT/dt in der obigen Beziehung (3) größer als ein Grad pro Sekunde wird. Beträgt dT/dt 4 bis 7°/s, so kann mit

maximalen Temperaturerhöhungen zwischen 50° und 100° gerechnet werden. Bei Uebertemperaturen dieser Größenordnung werden die kinetischen Kurven und damit auch die scheinbare Größe der Aktivierungsenergie beeinflußt. (Eine Gegenüberstellung der dT/dt-Werte und der experimentell ermittelten Uebertemperaturen ist nur im Falle des feinen Urancarbidpulvers möglich.)

Die Gültigkeit obiger Aussage ist sowohl bei der Nitrierung von Urancarbidpulver als auch bei der Oxidation von massivem Urancarbid bestätigt worden, wie im weiteren noch gezeigt wird.

IV. Berechnung der Uebertemperatur

Zur Berechnung der Uebertemperatur muß außer der Wärmeentwicklung auch die Wärmeabgabe der Probe an die Umgebung berücksichtigt werden. Hierzu wird von den Ansätzen, wie SCHMAHL und Mitarbeiter [47] sie machen, ausgegangen.

Ist E die abgestrahlte Gesamtenergie je Quadratzentimeter und Sekunde für einen schwarzen Körper, so gilt nach dem Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetz

$$E = \varepsilon \sigma T^4$$

T ist die absolute Temperatur, ε die Emissionskonstante und σ die Boltzmannsche Strahlungskonstante ($1{,}378\ 10^{-12}$ cal/(cm^2 Grad^4 sec^2). Die Temperaturabnahme eines Körpers mit der Zeit $(dT/dt)_a$ durch Strahlung drückt folgende Gleichung aus:

$$(4) \qquad \left(\frac{dT}{dt}\right)_a' = \frac{q}{m_0\ c_p}\ \varepsilon\sigma\ (T^4 - T_0^4)$$

T_0 Temperatur der Umgebung
T veränderliche Probentemperatur
q abstrahlende Oberfläche der Probe
m_0 Masse der Probe
c_p spezifische Wärme der Probe

Für die Temperaturzunahme mit der Zeit $(dT/dt)_z$ in Abhängigkeit von der Reaktionsgeschwindigkeit folgt aus (2)

$$(5) \quad \left(\frac{dT}{dt}\right)_z = \frac{Q_0 \, dn}{c_p \, dt}$$

Verläuft die Reaktion nach dem linearen Zeitgesetz, so gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit dn/dt an einer sich im Laufe der Reaktion verkleinernden Kugel- oder Würfeloberfläche

$$(6) \quad dn/dt = k_0 \, q \, (1-n)^{2/3}$$

Berücksichtigt man, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit unter dem Einfluß der Uebertemperatur nach dem Arrheniusgesetz mit der Temperatur ändert, so gilt

$$(7) \quad dn/dt = q \, C \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-n)^{2/3}$$

$$\text{wobei} \quad k_0 = C \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Durch Einsetzen dieses Wertes für die Reaktionsgeschwindigkeit in (5) erhält man für die Geschwindigkeit der Probenerwärmung

$$(8) \quad \left(\frac{dT}{dt}\right)_z = \frac{Q_0}{c_p} \, q \, C \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-n)^{2/3}$$

Aus der Wärmebilanz (4) und (8) ergibt sich folgende Beziehung

$$(9) \quad \frac{dT}{dt} = \frac{Q_0}{c_p} q\, C \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-n)^{2/3} - \frac{q}{m_0\, c_p}\, \varepsilon \sigma (T^4 - T_0^4)$$

Diese Gleichung berücksichtigt nicht, daß T_0, die Temperatur der Umgebung, von der erhitzten Probe her beeinflußt wird und daher $(T^4 - T_0^4)$ nicht den genau angegebenen Wert besitzt.

Aus Gleichungssystem (7) und (9) werden nach einem Iterationsverfahren von Kutta-Merson [49] Temperatur- und Umsatzwerte in Abhängigkeit der Zeit bei verschiedenen Reaktionstemperaturen berechnet.

Zur Berechnung wird im Falle des Pulvers für q im zweiten Glied der Gleichung (9) als abstrahlende Oberfläche der doppelte Tiegelquerschnitt (2 cm^2) eingesetzt. (Für massive Proben wird, wie im ersten Glied, die Ausgangsoberfläche der Probe verwendet.) Wird die Emissionskonstante mit einem Wert von o,62 [50] angenommen, so errechnen sich für die Reaktionstemperaturen unterhalb von 900°C T- und n-Werte, die den experimentellen Ergebnissen sehr nahe kommen.

In Abbildung 44 sind für 800°C die rechnerisch erhaltenen Uebertemperatur- und Umsatz-Werte in Funktion der Zeit zusammen mit den experimentell ermittelten Werten aufgetragen. Die Uebereinstimmung der Masse-Zeitkurven ist sehr gut, die der Uebertemperaturen noch befriedigend. (Die experimentelle Uebertemperaturkurve liegt hier unter der theoretischen. Da die bei 800°C gemessenen maximalen Uebertemperaturen zwischen 30° und 50° betragen (vgl. Seite 69), ist dem keine Bedeutung beizumessen.)

Bei höheren Temperaturen als 850°C stimmt die Rechnung beim Urancarbidpulver nicht mehr mit den experimentellen Ergebnissen

überein. Die experimentellen weichen 30 Sekunden nach Reaktionsbeginn stark von den theoretischen Kurven ab. Durch das Abknicken der kinetischen Kurven (s.Abbildung 31) erfüllen diese nicht mehr das in der obigen Ableitung verwendete Zeitgesetz und damit Gleichung (8) für den wärmeliefernden Prozeß.

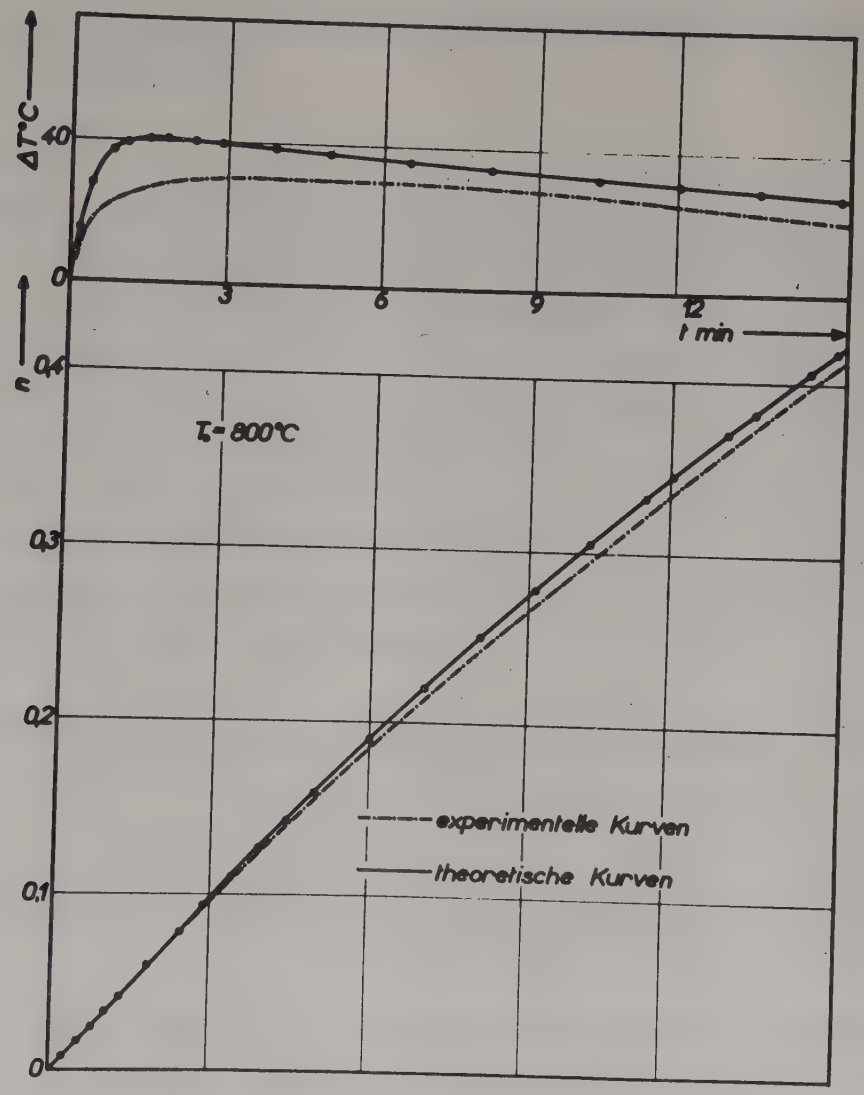


Abb. 44 Experimentelle und rechnerisch ermittelte Uebertemperatur- und Masse-Zeitkurve bei 800°C (Es handelt sich hier um die in Abb.22 und 31 dargestellte thermogravimetrische Kurve. Die Uebertemperaturkurve ist vorher noch nicht dargestellt.)

Immerhin hat diese Rechnung gezeigt, daß die Uebertemperatur bei Reaktionen, bei denen das angegebene Zeitgesetz die experimentellen Bedingungen erfüllt, einer annähernden Berechnung zugänglich ist.

V. Anwendung der Uebertemperaturberechnung auf die Oxidation von massivem Urancarbid

Die Oxidation von Urancarbid mit Luft und Sauerstoff gehorcht im Temperaturbereich von 550 bis 800°C dem linearen Zeitgesetz [51]. Mit der auf Seite 73 angegebenen Abschätzungsformel ergibt sich aus den Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Versuche bei 800°C und einem Sauerstoffdruck von 150 Torr für die Geschwindigkeit der Probenerwärmung $dT/dt = 5 - 6$ °/s. Nach obigen Aussagen sollten bei diesem Wert maximale Uebertemperaturen von 50° bis 100° zu erwarten sein. Messungen in 2 mm Abstand und unmittelbar neben der Probe ergeben maximale Temperaturerhöhungen von 25 und 35° [27]. Wie schon erwähnt, liegen die außerhalb der Probe gemessenen Temperaturen zu tief (vgl. Seite 67/68).

Für die Oxidation würfelförmiger Urancarbidproben kann die Uebertemperatur auf die gleiche Weise berechnet werden, wie bei der Nitrierung von Urancarbidpulver (vgl.Seite 24 und 75/76). Der Verlauf der berechneten und gemessenen Uebertemperaturen stimmt, wie bei der Nitrierung von Urancarbidpulver, gut überein (Abbildung45).

Da die Oxidationen in strömendem Gas durchgeführt werden und der hierdurch bedingte zusätzliche Wärmeverlust in der Rechnung nicht berücksichtigt wird, könnten die wahren Uebertemperaturen tiefer liegen. Andererseits findet die Wärmeentstehung, im Gegensatz zum Pulver, auf der Oberfläche des massiven Urancarbids statt und führt damit zu höheren Uebertemperaturen als den berechneten.

Für die Berechnung (vgl. Seite 75/76) werden folgende Werte verwendet:

Q_0	=	1160 cal/g	E	=	13000 cal/Mol
c_p	=	0,058 cal/°	k_0	=	$3{,}3\ 10^{-4}\ cm^{-2}\ s^{-1}$
m_0	=	0,706 g	q	=	0,88 cm^2
T_0	=	1073°K	ε	=	0,7 50)

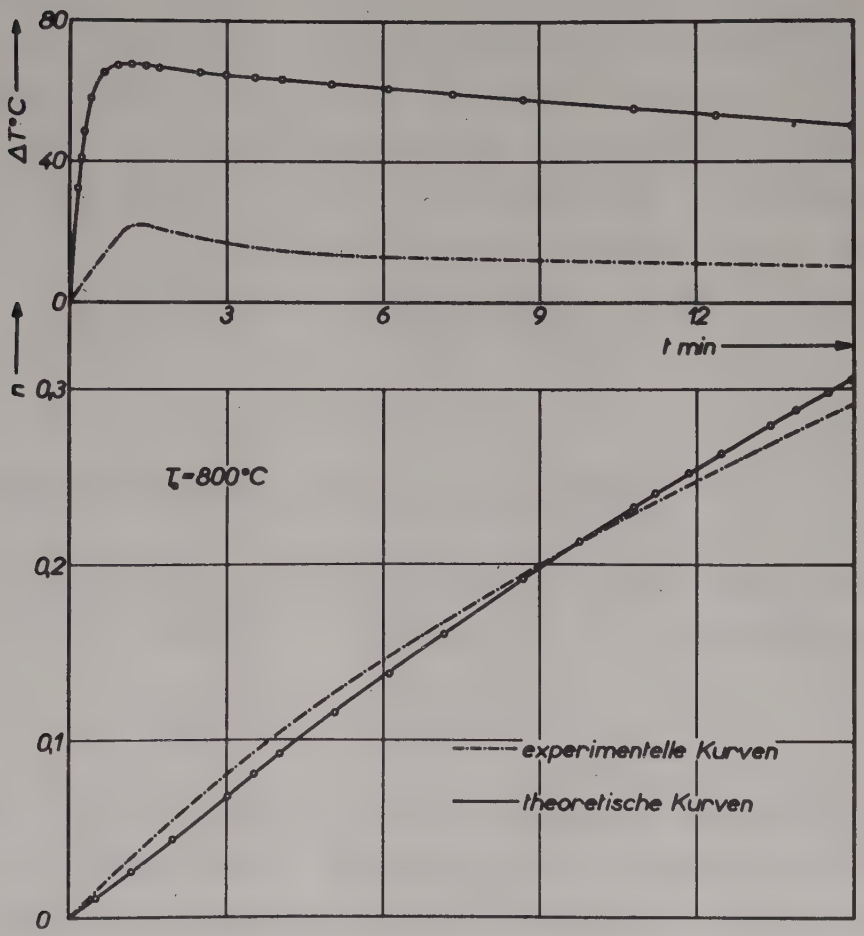


Abb. 45 Berechnete und in 2 mm Abstand gemessene Uebertemperaturen mit den entsprechenden Umsatz-Zeitkurven für die Oxidation einer würfelförmigen UC-Probe (m_0 =0,706g, q=0,88cm^2, T=800°C, pO_2=150 Torr)

L. Interpretation der Ergebnisse

Da die Versuchsergebnisse nicht immer gut reproduzierbar sind, ist ihre Interpretation schwierig. Die selbst bei gleichen Reaktionsbedingungen je nach Material voneinander abweichenden Reaktionsgeschwindigkeiten können auf die unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit der Proben (Korngröße, Porosität) zurückgeführt werden. Nicht zuletzt sind die Oxidverunreinigungen, die immer im Ausgangsmaterial enthalten sind, für die schlechte Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse verantwortlich. Trotzdem treten, besonders beim massiven Urancarbid, einige Tatsachen klar und deutlich hervor, die im folgenden diskutiert werden.

I. Mechanismus der Nitrierung von Urancarbid

Bei der Nitrierung von Urancarbid mit Stickstoff (pN_2 = 300 Torr) entsteht zu Reaktionsbeginn oberflächlich eine kleine Menge UN :

$$2\ UC + N_2 \rightarrow 2\ UN + 2\ C$$

Dieses UN ist im UC gelöst und besitzt zunächst noch eine geringe Aktivität. Mit wachsendem UN-Gehalt in der Außenschicht bildet sich ein Konzentrationsgradient aus. Sowohl der Molenbruch des Uranmononitrids als auch seine Aktivität an der Oberfläche wachsen mit fortschreitender Reaktion. Der Stickstoffdruck steigt über den Quotienten $(N_{UC}/N_{UN})^2$ mehr und mehr an und wird höher als der, welcher dem U_2N_3/UN-Gleichgewicht entspricht (vgl. Seite 7). So kommt es zur Bildung von Uransesquinitrid U_2N_3. Dieses hat an der

Grenze U_2N_3/UN noch stöchiometrischen oder zumindest einen niedrigeren Stickstoffgehalt als außen, wo sich die U_2N_3-Schicht bis etwa zum Druck-Temperaturgleichgewicht $UN_{1,5+x}$ absättigt.

Dieser druckabhängige Sättigungsvorgang scheint zunächst geschwindigkeitsbestimmend und führt zu einem linearen Zeitgesetz. Der Konzentrationsunterschied außen/innen liefert eine schnelle Diffusion, wenn er groß genug ist. Wird er klein, so wird die Diffusion langsamer als die Phasengrenzreaktion. Dies ist der Fall bei den höheren Temperaturen, und damit erklärt sich der Uebergang vom druckabhängigen Grenzprozeß zum diffusionsgesteuerten Prozeß, der auch druckabhängig sein kann, da die Außensättigung mit dem Druck variiert.

Diese Betrachtungen stehen im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen. Die mit massivem Urancarbid im Temperaturbereich von 1000°C bis 1200°C gefundene Aktivierungsenergie ist mit 3o kcal/mol annäherungsweise gleich der Aktivierungsenergie, die von FERRARI [52] für die Jonendiffusion des Stickstoffs in den nicht stöchiometrischen Oxiden und Nitriden des Urans gefunden wird.

Da das hier gefundene parabolische Gesetz zwischen dem linearen und dem quadratischen Zeitgesetz liegt, ist es denkbar, daß neben der Diffusion ein Phasengrenzprozeß geschwindigkeitsbestimmend ist, oder aber, daß es sich nicht um eine Diffusion durch die gesamte gebildete Nitridschicht handelt.

Die niedrigere Aktivierungsenergie im tiefen Temperaturbereich (800° - 950°) läßt ebenso wie das lineare Zeitgesetz vermuten, daß hier eine Phasengrenzreaktion bestimmend ist.

Wenn im tiefen Temperaturbereich eine Phasengrenzreaktion die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, so ist es die Aufsättigung des Sesquinitrids an der Phasengrenze U_2N_3/N_2 und nicht die Reaktion an der Phasengrenze U_2N_3/UC, wie es die Nitrierungen nach vorausgegangener Oxidation beweisen.

Eine Diffusion durch eine Schicht konstanter Dicke, wie sie BESSON, MOREAU und PHILIPPOT [51] bei der Oxidation von Urancarbid mit Sauerstoff und MOREAU und PHILIPPOT [53] bei der Nitrierung von Uranpulver für möglich halten, würde ebenfalls ein lineares Zeitgesetz rechtfertigen. Bei Phasenänderungen in der gebildeten Schicht kann sich nach BLOCK [54] das Reaktionsprodukt bis auf eine konstant bleibende Restschicht vom Metall abheben. Im vorliegenden Falle könnte die Schicht konstanter Dicke eine Uranmononitridschicht sein, die sich allerdings neben Uransesquinitrid metallographisch nicht nachweisen läßt.

Anmerkung: In der Sesquinitridschicht kann eine Reaktion $2/3\ U_2N_3 + 4/3\ C \rightarrow 4/3\ UC + N_2$ nicht ablaufen, da die berechneten Univarianzdrucke vom herrschenden Druck übertroffen werden.
Es bleibt noch die Frage, warum an der Front Nitrid/Carbid kein U_2C_3 oder UC_2 beobachtet wird. Für die Nichtbildung der höheren Carbide ist wohl die UC-Aktivitätsverminderung infolge der Bildung von UN verantwortlich.

II. Mechanismus der Nitrierung des Carbids nach Voroxidation

Bei der normalen Nitrierung von Urancarbid kann sich sofort eine schützende Nitridschicht bilden, die die beiden Reaktionspartner, Urancarbid und gasförmigen Stickstoff, voneinander trennt.

Befindet sich vor der Nitrierung schon eine Oxidschicht auf dem Urancarbid, so kommt es nicht gleich zur Ausbildung der kompakten Nitridschicht. Vielmehr ist das Urancarbid durch die Anwe-

senheit des Oxids dem Stickstoffangriff zunächst ungeschützt ausgesetzt. In diesem Falle ist die Reaktion an der Phasengrenze UC/N_2 geschwindigkeitsbestimmend, und so erklären sich die zu Beginn der Nitrierung auftretenden hundert- bis zweihundertfachen Reaktionsgeschwindigkeiten.

Erst nach der Bildung einer kompakten Nitridschicht auf dem Oxid, die je nach der vorhandenen Oxidmenge mehr oder weniger schnell entsteht, nähert sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Nitrierungsgeschwindigkeit des reinen Urancarbids.

Die poröse Oxidschicht ist dann mit Uransesquinitrid aufgefüllt, so daß der Durchgang des Stickstoffs durch die Oxidschicht als eine Diffusion durch Sesquinitrid angesehen werden kann.

Es ist vielleicht noch hinzuzufügen, daß die Nitrierungsreaktion auch über das in der intermediären Schicht befindliche UC_2 verlaufen kann:

$$2\ UC_2 + 3/2\ N_2 \rightarrow U_2N_3 + 4\ C$$

Dieses Urandicarbid, soweit vorher noch nicht im Monocarbid enthalten, entsteht bei der Oxidation des Uranmonocarbids [55]

$$2\ UC + O_2 \rightarrow UC_2 + UO_2\ ,$$

wie sich röntgenstrukturanalytisch und metallographisch nachweisen läßt (vgl. Abbildung 39 und 40).

III. Das Verhalten von Urancarbidpulvern und porösen Kugeln

Die Urancarbidpulver und ein Teil der Kugeln zeigen ein

abweichendes Reaktionsverhalten. Die Nitrierungsgeschwindigkeiten erreichen mit steigender Temperatur einen maximalen Wert. Die gefundenen Aktivierungsenergien weichen bei den verschiedenen Pulver- und Kugelsorten stark voneinander ab.

Die Lage der Maxima der Nitrierungsgeschwindigkeiten scheint von der Korngröße des betreffenden Materials abzuhängen. Feines Pulver zeigt das Maximum bei 1000°C, grobkörniges erst bei 1150°C und die porösen Urancarbidkugeln schon bei 800°C.

Vermutlich wird die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur durch das Sintern des Reaktionsproduktes verursacht.

Die bei diesen schnell reagierenden Substanzen auftretenden Uebertemperaturen können beschleunigend oder verzögernd auf die Reaktionsgeschwindigkeit einwirken und führen dadurch zu scheinbaren Aktivierungsenergien, die zu hoch oder zu tief liegen.

IV. Zur Druckabhängigkeit

Im Druckbereich von 50 bis 500 Torr wächst die Nitrierungsgeschwindigkeit linear mit der Quadratwurzel des Stickstoffdruckes. Eine solche Beziehung ist schon mehrfach erwähnt worden [51) 56)]. Insbesondere berichtet KUBASCHEWSKI [57)] von Fällen, in denen ein solcher Einfluß festgestellt worden ist (Oxidation von Tantal). Nach Kubaschewski ist ein Vorgang an der Grenzfläche fest/gas, z.B. die Aufspaltung des zweiatomigen Gases (Sauerstoff), der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Eine umgekehrte Schlußfolgerung muß nicht unbedingt richtig sein.

Zusammenfassung

Die Reaktion von Uranmonocarbid UC mit Stickstoff wird im Temperaturbereich von 800°C bis 1200°C und im Druckbereich von 50 bis 600 Torr untersucht.

Bis zu einer Temperatur von 1200°C und bei einem Stickstoffdruck oberhalb von 60 Torr entsteht Uransesquinitrid U_2N_3 als Reaktionsprodukt. (Bei höheren Temperaturen und geringeren Drucken entsteht Uranmononitrid UN.)

Dieses Uransesquinitrid ist an Stickstoff schwach überstöchiometrisch. Seine Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen wird nach der thermogravimetrischen Methode ermittelt. Es ergibt sich ein N/U- Verhältnis von 1,54 bis 1,6 im untersuchten Temperaturbereich bei einem Stickstoffdruck von 200 Torr.

Im Einklang mit RUNDLE [30] und LAPPAT [17] wird gefunden, daß Uransesquinitrid ein verzerrtes Urandinitridgitter mit periodischen Stickstoffleerstellen besitzt. Mit der Röntgenstrukturanalyse wird festgestellt, daß sich dieses verzerrte Gitter mit steigendem Stickstoffgehalt des Uransesquinitrids dem Fluoritgitter und damit dem idealen Gitter des Urandinitrids nähert.

Einige Stickstoffgleichgewichtsdrucke im System U_2N_3/UN werden experimentell bestimmt und mit den in der Literatur vorgefundenen Werten verglichen. Anhand dieser Werte wird die Bildung von Uranmononitrid UN als Reaktionsprodukt bei der Nitrierung im angegebenen Temperatur- und Druckbereich ausgeschlossen.

Die Frage nach der Umkehrbarkeit der Reaktion von Uranmonocarbid mit Stickstoff wird untersucht. Bei 20 bis 30%igem Umsatz der Rückreaktion wird bei 1120°C der Stickstoffdruck gemessen.

Eine zufriedenstellende und reproduzierbare Kinetik ergibt sich bei den Versuchen mit massivem Urancarbid, welches im Elektronenstrahlofen geschmolzen worden ist, im gesamten untersuchten Temperaturbereich. Die Reaktion, die ab 700°C messend mit der Thermowaage verfolgt werden kann, wird bis 900°C vom linearen Zeitgesetz bestimmt. Oberhalb von 1000°C gehorcht die Reaktion einem parabolischen Zeitgesetz. Die Aktivierungsenergie beträgt hier 30 kcal/Mol. Im Bereich des linearen Zeitgesetzes scheint sie tiefer zu liegen. Es wird gezeigt, daß jedoch auch hier die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch die Reaktion an der Phasengrenze UC/U_2N_3 bestimmt wird. Die Erzeugung einer Oxidschicht auf dem Urancarbid, welche die Bildung einer kompakten Nitridschicht verhindert, erlaubt es, die 100- bis 200-mal größere Reaktionsgeschwindigkeit dieser Phasengrenzreaktion zu erfassen.

Die mit Urancarbidkugeln und Pulvern erhaltenen thermogravimetrischen Kurven sind nur in wenigen Fällen kinetisch auswertbar. Es zeigt sich, daß die Nitrierung speziell bei Pulvern und porösem Urancarbid oberhalb bestimmter, für das betreffende Material charakteristischer Temperaturen langsamer verläuft. Die Lage dieser Temperaturen scheint von der Korngröße, also der spezifischen Oberfläche des verwendeten Materials abzuhängen. Es wird gefunden, daß sich diese Erscheinungen einerseits auf die Beschaffenheit des entstehenden Reaktionsproduktes und andererseits auf die Uebertemperaturen zurückführen lassen, die bei diesen schnell reagierenden Urancarbidsorten auftreten.

Uebertemperaturen werden bei der Reaktion von Stickstoff auf Urancarbidpulver gemessen. Es wird eine Berechnung der Uebertemperatur durchgeführt. Es zeigt sich, daß die Berechnung in guter Annäherung durchführbar ist, wenn für die Reaktion ein gültiges Zeitgesetz angegeben werden kann.

Eine Abschätzungsformel wird angegeben, die es erlaubt, bei Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeit und der Reaktionsenthalpie bei einer exothermen Reaktion vorauszusagen, ob Uebertemperaturen auftreten.

Diese Formel und die Berechnung werden auf die Oxidation von massivem Urancarbidquadern bei 800°C und einem Sauerstoffdruck von 150 Torr mit Erfolg angewendet.

Es wird festgestellt, daß die Proportionalität von Uebertemperatur und Reaktionsgeschwindigkeit es ermöglichen, durch Uebertemperaturmessungen Aussagen über den zeitlichen Verlauf einer Reaktion zu machen.

Literaturverzeichnis

1) A.E. Austin, A.F. Gerds
Report BMI 1272 (1958)

2) K.A. Peakall, J.E. Antill
J. Less Common Metals, 4 (1962)

3) T. Sano, S. Imoto, S. Namba, M. Katsura
Conference on New Nuclear Materials Technology, Prag 1963

4) T. Atoda, M. Kobayashi, Y. Sada, Y. Takahashi, I. Higashi
Symposium on Carbides in Nuclear Energy, Harwell 1963

5) R.T. Frost
J. Nucl. Mater. 10 (1963) 4

6) L.A. Hanson
J. Nucl. Mater. 19 (1966) 15

7) O. Kubaschewski, E. Evans
La Thermochimie en Metallurgie, Gauthier-Villars Paris 1964

8) M.H. Rand, O. Kubaschewski
The thermochemical Properties of Uranium Compounds
Oliver-Boyd Edinburgh 1963

9) B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler
Z. anorg. Chem. 207 (1932) 145

10) P.A. Vozella, A.D. Miller, M.A. DeCrescente
66th Annual Meeting of the Am. Ceramic Soc., Chicago

11) E.O. Speidel, D.L. Keller
Report BMI 1633 (1963)

12) H.W. Rayson, W.A. Alexander
Acta Met. 8 (1960) 833

13) J. Williams, R. Sambell
J. Less Common Metals, 1 (1959) 217

14) G.L. Kehl, E. Mendel
Report NYO 10354 (1963)

15) F. Anselin
Symposium on Carbides in Nuclear Energy, Harwell 1963

16) P. Gross, C. Hayman, H. Clayton
Thermodynamics of Nuclear Materials, IAEA Wien (1962) 653

17) P.E. Lappat, R.B. Holden
AIME Nuclear Metallurgy, Vol. X, (1964)

18) J. Bugl, A.A. Bauer
Report BMI 1692 (1964)

19) P.L. Blum, J. Devillard
Symposium on Carbides in Nuclear Energy, Harwell 1963

20) W. Jander
Z. anorg. allg. Chemie, 163 (1927) 1

21) G. Valensi
C.R. 201 (1935) 602

22) J. Besson, M. Caillet
Dissertation von Caillet, Universität Grenoble 1963

23) M.B. Pilling, R.E. Bedworth
J. Inst. Met. 29 (1923) 529

24) R.E. Carter
J. chem. Phys. 34 (1961) 2010

25) O. Kubaschewski, B.E. Hopkins
Oxidation of Metals and Alloys, Butterworth, London (1962) S.40

26) K. Hauffe
Oxydation von Metallen, Springer-Verlag, Berlin (1956) S. 128

27) B. Herrmann
Dipl.-Arb. Universität Saarbrücken 1966

28) C.E. Price, I.H. Warren
Inorg. Chem. 4 (1965) 116

29) M.W. Mallet, A.F. Gerds
J. Electrochem. Soc. 1o2 (1955) 292

30) R.E. Rundle, N.C. Baenzinger, A.S. Wilson, R.A. Conald
J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 99

31) H.J. Eding, E.M. Carr
Report ANL 6339 (1961)

32) A. Accary, R. Caillat
J. Am. Ceram. Soc. 45 (1962) 347

33) I.H. Warren
Can. Min. Met. Bull. 56 (1963) 288

34) P.E. Evans, T.J. Davies
J. Nucl. Mater. 10 (1963) 43

35) F. Anselin
J. Nucl. Mater. 10 (1963) 301

36) J.J. Katz, E. Rabinowitch
The Chemistry of Uranium I, Mc Graw-Hill, New York (1951) S. 232

37) P.E. Evans, T.J. Davies
J. Nucl. Mater. 1 (1963) 43

38) D.A. Vaughan
J. Metals 8 (1956) 78

39) W. Trzebiatowski, R. Troe, J. Leciejewicz
Bull. acad. polon. sci., Ser. sci. chim. 10 (1962) 395

40) J. Besson, J.P. Santon
Dissertation von J.P. Santon, Univ. Grenoble; CEA-R 2596

41) E.W. Murbach
NAA-SR 6331 (1961)

42) L.J. Colby
NAA-SR-TDR 7310 (1962)

43) Y. Adda
Dissertation, Univ. Paris 1955, Gauthier-Villars 1958

44) E.A. Gulbransen
Trans. Electrochem. Soc. 91 (1947)

45) R.G. Sowden, N. Hodge, M. Moreton, D.B. White
Symposium on Carbides in Nuclear Energy, Harwell 1963

46) N.G. Schmahl, H. Baumann, H. Schenck
Arch. Eisenhüttenw. 27 (1956) 707

47) N.G. Schmahl, H. Baumann, H.Schenck
Arch. Eisenhüttenw. 29 (1958) 41

48) F. Becker, H. Hoffmann
Z. phys. Chem. Neue Folge 50 (1966) 162

49) L. Fox
Numerical solutions of ordinary and partial differential equations, Pergamon Press (1962) S. 24

50) Mc Adams
Heat Transmission, Mc Graw-Hill (1954) Table A 23

51) J. Besson, C. Moreau, J. Philippot
C. R. 258 (1964) 4079

52) H.M. Ferrari
J. Nucl. Mater. 12 (1964) 142

53) C. Moreau, J. Philippot
Bull. Soc. Chim. (1963) 283

54) H. Fischer, K. Hauffe, W. Wiederholt
Passivierende Filme und Deckschichten, Springer (1956) S. 143

55) G. Ervin, K.T. Miller
Acta Met. 14 (1966) 222

56) K. Hauffe, A. Rahmel
Z. phys. Chem. 199 (1952) 152

57) O. Kubaschewski, B.E. Hopkins
Oxidation of Metals and Alloys, Butterworth-London (1962) S.46

Lebenslauf

Am 27. Dezember 1936 wurde ich als Sohn des Rektors Josef Herrmann und seiner Ehefrau Maria, geborene Konz in Saarbrücken geboren. Dort besuchte ich die Volksschule und das Realgymnasium, wo ich 1956 das Abitur bestand.

Im gleichen Jahre begann ich das Chemiestudium an der Universität des Saarlandes und legte dort 1959 das Diplomvorexamen und im Dezember 1962 die Diplomhauptprüfung in Chemie ab.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 1963 bis Dezember 1966 unter der Leitung von Herrn Professor Dr. J. Besson und Herrn Professor Dr. N.G. Schmahl im Kernforschungszentrum von Grenoble.